



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

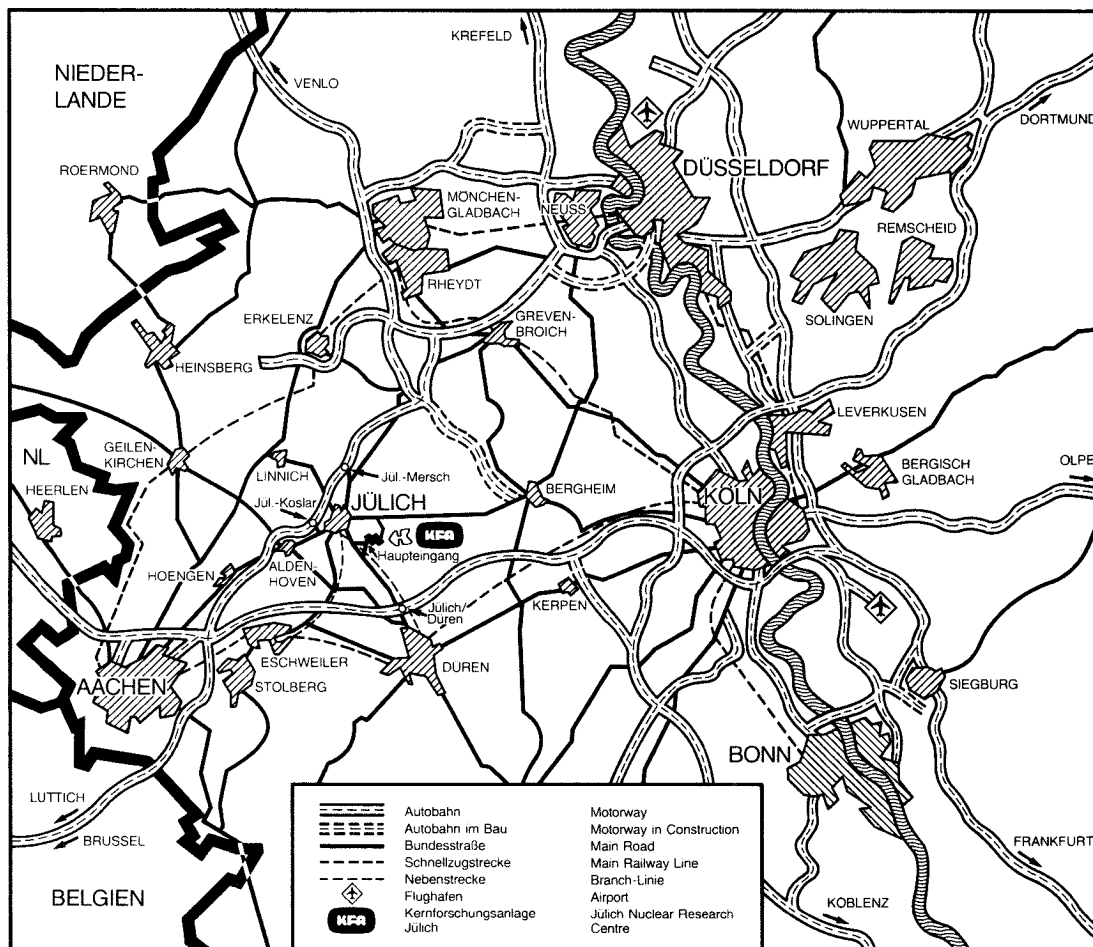
Institut für Festkörperforschung

**Optische Spektroskopie an
edelgasisolierten Silberaggregaten**

von

U. Kettler

**Jül - 1980
Februar 1985
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1980

Institut für Festkörperforschung Jül - 1980

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Optische Spektroskopie an edelgasisolierten Silberaggregaten

von

U. Kettler

Abstract

This thesis reports an extensive investigation of the electronic and vibrational properties of molecular silver clusters isolated in rare gas solids (Xe, Kr, Ar, Ne). The combination of optical absorption, laser induced fluorescence, and resonance Raman spectroscopy enables the correlation of data obtained by these techniques, which is necessary to get cluster specific information. - Resonance Raman scattering exhibits internal stretching vibrations as well as external localized or resonant modes of silver dimers residing in different trapping sites in Xe, Kr, and Ar matrices. These modes are a measure of the guest-host interaction of the metal aggregates. In addition, coupling of the internal or localized modes of Ag_2 to the phonon spectrum of the host lattice is observed. - Vibrationally resolved laser induced fluorescence of Ag_2 molecules is observed in Ne matrices. Fine structures of these fluorescence bands are interpreted as librational modes. - Three trimer species can simultaneously be stabilized in Xe and Kr matrices. By direct optical excitation they can reversibly be transformed into one another. Resonance Raman measurements of such photosensitive trisilver clusters are realized with the aid of a dual laser beam technique, which allows to stabilize the concentration of one of the Ag_3 species. For the first time luminescence bands of Ag_3 and higher clusters are observed.

Kurzfassung

Diese Doktorarbeit berichtet über umfangreiche Untersuchungen elektronischer und vibronischer Eigenschaften edelgasisolierter Silberaggregate. Die Kombination von optischer Absorptions-, laserinduzierter Fluoreszenz- und Resonanz-Raman-Spektroskopie ermöglicht die zur Schaffung aggregatspezifischer Aussagen notwendige Korrelation der mittels dieser Techniken erlangten spektroskopischen Daten. - Resonanz-Raman-Streuung zeigt sowohl die interne Streckschwingung als auch externe lokalisierte oder resonante Moden von Ag_2 auf verschiedenen Einbauplätzen in Xe-, Kr- und Ar-Matrizen. Diese externen Moden sind ein Maß für die Gast-Wirt-Wechselwirkung matrixisolierter Metallatomaggregate. Darüber hinaus wird eine Ankopplung von internen und lokalisierten Moden von Ag_2 an das Phononenspektrum des Wirtsgitters beobachtet. Schwingungsaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenz von Ag_2 -Molekülen ist in Ne-Matrizen beobachtet worden. Eine zusätzliche angedeutete Feinstruktur in den Fluoreszenzbanden wird als Librationsbewegung des Moleküls interpretiert. - Drei verschiedene Trimerspezies können gleichzeitig stabilisiert sein in Xe- und Kr-Matrizen. Durch direkte optische Anregung können sie reversibel ineinander überführt werden. Resonanz-Raman-Messungen an diesen photosensiblen Ag_3 -Clustern sind mit Hilfe einer Zweistrahltechnik durchgeführt worden, die die Konzentration eines der Ag_3 -Spezies stabilisiert. - Lumineszenzbanden von Silbertrimeren und höheren Aggregaten sind erstmals nachgewiesen worden.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Matrixisolation – eine Technik zur spektroskopischen Untersuchung molekularer Metallcluster	3
2.1 Matrixspezifische Vorgänge und Effekte	3
2.2 Spektroskopische Methoden zur Clustercharakterisierung in Edelgasmatrizen	7
3. Experimentelles – Meßaufbau und -durchführung	12
3.1 Der Ultrahochvakuum-Rezipient	12
3.2 Anordnung zur Absorptionsspektroskopie	13
3.3 Anordnung zur laserinduzierten Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie	15
3.4 Beschreibung der Zweistrahltechnik bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie an photosensiblen Silberclustern	17
4. Optische Spektroskopie am Silber-Edelgas-System	18
4.1 Silberdimere	18
4.1.1 Absorptionsspektroskopie	18
4.1.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	22
4.1.2.1 Xenon-Matrizen	23
4.1.2.2 Krypton-Matrizen	27
4.1.2.3 Argon-Matrizen	29
4.1.2.4 Neon-Matrizen	31
4.1.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie	37
4.1.3.1 Xenon-Matrizen	37
4.1.3.2 Krypton-Matrizen	40
4.1.3.3 Argon-Matrizen	43
4.1.3.4 Neon-Matrizen	45

	Seite
4.1.4 Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang	48
4.2 Silbertrimere	53
4.2.1 Absorptionsspektroskopie	53
4.2.1.1 Xenon-Matrizen	53
4.2.1.2 Krypton-Matrizen	55
4.2.1.3 Argon- und Neon-Matrizen	57
4.2.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	58
4.2.2.1 Xenon-Matrizen	58
4.2.2.2 Krypton-Matrizen	64
4.2.3 Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie	68
4.2.3.1 Xenon-Matrizen	68
4.2.3.2 Krypton- und Argon-Matrizen	72
4.2.4 Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang	73
4.3 Höhere Cluster	76
4.3.1 Absorptionsspektroskopie	76
4.3.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	82
4.3.3 Raman-Spektroskopie	89
5. Zusammenfassung und Ausblick	94
6. Anhang	97
7. Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung

Metallmoleküle und -cluster /1/ stellen sowohl in physikalischer als auch chemischer Hinsicht das Bindeglied zwischen dem Metallatom und dem Atomverband im metallischen Festkörper dar. Im Verlauf der Aggregation treten drastische Änderungen der elektronischen Eigenschaften auf, wobei es zur Ausbildung delokalisierten Elektronenzustände kommt.

Struktur und elektronische Eigenschaften von molekularen Metallaggregaten sind ausschlaggebend für Prozesse bei der Katalyse /2/, Chemisorption /3/, Nukleation /4/ etc. Ein Beispiel extrem starker katalytischer Wirkung durch molekulare Metallcluster begegnet uns bei der Silberhalogenidfotografie. Es wird heute von der Vorstellung ausgegangen, daß sich das latente Bild nach der Belichtung aus molekularen Clustern von vier bis zehn Silberatomen zusammensetzt /2,5/. Beim Entwicklungsprozeß vermag dann schon ein vieratomiges Silbermolekül (Ag_4) einen ganzen Silberhalogenidkristalliten zu reduzieren. Dieser Vorgang ist eine der empfindlichsten katalytischen Reaktionen. Er ist jedoch im Detail bisher unverstanden. Bei der Chemisorption gilt es die Adsorbat-Adsorbent-Wechselwirkung zu untersuchen und festzustellen, inwieweit Ladungsüberträge und delokalisierte Elektronenzustände zur chemisorptiven Bindung beitragen. Metallcluster mit Liganden werden ferner als Modellsysteme für theoretische Untersuchungen der Adsorption von Molekülen an Oberflächen benutzt. Die Untersuchung solcher Systeme kann außerdem Aufschluß geben über den Einfluß der Chemisorption auf die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) /6/. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis Raman-spektroskopischer Daten ligandenfreier Silberaggregate. - Es ist somit in vielerlei Hinsicht interessant, in einem ersten Schritt die Eigenschaften kleiner, nackter Metallatomaggregate zu untersuchen, um auf diese Weise sowohl die Cluster selbst zu verstehen, als auch ein Maß für die Wechselwirkungseffekte zwischen Metallcluster und Umgebung zu erhalten.

Da molekulare Metallaggregate reaktive, instabile, zu Aggregation neigende Spezies sind, können sie spektroskopisch nur in der Gasphase (Molekularstrahl-spektroskopie) oder eingeschlossen in einem Festkörper untersucht werden (Matrix-isolationsspektroskopie). - In Molekularstrahlen können Metallcluster mit bis zu mehreren 100 Atomen massenspektrometrisch nachgewiesen werden /7-18/. Wegen der geringen Konzentration eines bestimmten Clusters im Molekularstrahl sind jedoch nur Lumineszenz- und Photoionisationsmessungen möglich /13,15-17,19-21/.

In der Matrix dagegen können die Spezies eingefangen, isoliert und stabilisiert werden und so über längere Zeit bei größerer Konzentration spektroskopisch untersucht werden. Dadurch wird der Einsatz weiterer spektroskopischer Methoden

zur Clustercharakterisierung wie IR-Absorption, Raman-Streuung, ESR (Elektronenspinresonanz), MCD (Magnetozirkulardichroismus), UPS (UV-Photoelektronenspektroskopie) ermöglicht. Allerdings besteht der Nachteil dieser Technik in einer die Eigenschaften der Spezies verändernden Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Diese Wechselwirkung muß daher speziell untersucht werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die elektronischen und vibronischen Eigenschaften von Silberaggregaten Ag_n ($n \geq 2$) in Matrixisolation mittels Absorptions-, laserinduzierter Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie untersucht. Um die Wechselwirkung mit der Matrix geringstmöglich zu halten, sind zur Isolation der Silberaggregate ausschließlich feste Edelgase verwendet worden, da sie von allen Matrixmaterialien die geringste Gitterenergie besitzen (8 kJ/mol) /22/.

Als Konsequenz daraus sind die spektroskopischen Eigenschaften des Gastmoleküls denen des freien Teilchens am ähnlichsten, und die Gast-Wirt-Wechselwirkung bewirkt nur eine vergleichsweise geringe Änderung der Elektronenzustände des Gastteilchens. Ferner sind feste Edelgase in einem weiten Spektralbereich transparent und eignen sich somit als Matrixmaterial für optische Spektroskopie an isolierten Clustern.

Da in einer Edelgasmatrix ein Gemisch verschieden großer Aggregate vorliegt, müssen die Ergebnisse der Untersuchungsmethoden miteinander korreliert werden, um aggregatspezifische Aussagen machen zu können. Um Raman-Daten mit Absorptionsdaten korrelieren zu können, ist erstmals Resonanz-Raman-Spektroskopie an Silberaggregaten betrieben worden. In Kapitel 4.1 wird über Silberdimere berichtet. In den Resonanz-Raman-Spektren werden neben den internen Schwingungen von Ag_2 auf verschiedenen Einbauplätzen der Wirtsmatrix erstmals externe lokalisierte und resonante Moden von Metallmolekülen beobachtet. Die Messung und Identifikation solcher Moden ist aus mehreren Gründen von Bedeutung. Zum einen sind sie ein Maß für die Wechselwirkung des Aggregats im Grundzustand mit der Umgebung, zum anderen werden Verwechslungen mit internen Moden anderer Aggregate vermieden. Desweiteren wird in Resonanz-Raman-Messungen das Ankoppeln des Edelgasphononenspektrums an Dimerschwingungsmoden beobachtet. Diese Ergebnisse stellen neue Daten über Defektaggregate in van-der-Waals-Kristallen dar. -

In Neon-Matrizen ist sowohl „hot luminescence“, als auch schwingungsaufgelöste Fluoreszenz von Ag_2 mit angedeuteter Librationsfeinstruktur beobachtet worden. - In Kapitel 4.2 wird über Ag_3 -Cluster berichtet. Sie zeigen in Edelgasmatrizen ein photosensibles Verhalten, daß durch Photoisomerisation erklärt werden kann. Es werden drei Isomere beobachtet, die sich reversibel ineinander überführen lassen. Zur Resonanz-Raman-Spektroskopie an Ag_3 wird deshalb zwecks Konzentrationsstabilisierung eines Isomers ein Verfahren benutzt, bei dem gleichzeitig zwei Laserstrahlen Verwendung finden. Dadurch ist auch die Untersuchung

der Kinetik dieses Isomerisationsprozesses möglich geworden. Lumineszenzbanden von Ag_3 sind erstmals nachgewiesen worden. – In Kapitel 4.3 wird über höhere Cluster berichtet. Neben bisher unbekannten Absorptionsbanden werden auch Lumineszenzbanden und Raman-Moden höherer Silberaggregate beobachtet.

2. Matrixisolation – eine Technik zur spektroskopischen Untersuchung molekularer Metallcluster

2.1 Matrixspezifische Vorgänge und Effekte

Die Nutzung von Edelgasmatrizen zur Isolation und Stabilisierung von Molekülen und freien Radikalen geht auf Norman und Porter /23/ und Pimentel et al. /24/ Anfang der fünfziger Jahre zurück. Bei dieser Technik wird das Edelgas zusammen mit dem Dampf des zu untersuchenden Materials gleichzeitig auf einem bei tiefen Temperaturen (4–30K) gehaltenen Substrat ausgefroren. Während im Metaldampf fast nur Atome vorhanden sind, werden in Edelgasmatrizen auch Aggregate angetroffen. Dies wird auf eine Diffusion der Atome in der sich momentan abscheidenden Edelgasschicht zurückgeführt /22/.

Es sind i. a. mehrere verschiedene, ein Gastatom oder -molekül umgebende Matrixkäfige möglich (Kap. 4.1.4), sodaß verschiedene Einbauplätze („trapping sites“) einer Gastspezies gleichzeitig besetzt werden können. Infolge verschiedener lokaler Symmetrie am Ort des Gastteilchens treten mehrere, sich in der Lage oft nur leicht unterscheidende Absorptionsbanden, Emissionsbanden oder Schwingungsmoden der gleichen Spezies auf verschiedenen Plätzen des Wirtskristalls auf.

Der Atomverband in der Edelgasmatrix erlaubt Atomen und kleinen Molekülen (z. B. H_2) auch nach der Matrixpräparation zu diffundieren, sodaß es infolge Aggregation zur Bildung von Dimeren und Clustern kommen kann. Die Metallatomdiffusion wird durch Matrixtemperaturen unterhalb des 0,15fachen der Tripeltemperatur des Matrixgases weitgehend unterbunden /25/, kann aber umgekehrt auch thermisch angeregt oder verstärkt werden. Die Folge ist die thermisch angeregte Aggregation, ein Vorgang, der beim Tempern von Edelgasmatrizen zur Kreation von Clustern ausgenutzt wird.

Bei Metallatomen, insbesondere Silber, kann auch unterhalb von $0,15T_{\text{tripel}}$ durch optische Anregung eine Diffusion ausgelöst werden (Photomobilisation), die ihrerseits zu Photoaggregation führt. Dieses Verhalten wird aus Absorptionsuntersuchungen an Ag-Atomen geschlossen, aufgrund derer die

Aggregatabsorptionsbanden bei Atomanregung anwachsen, während die der Atome abnehmen /26/. Auch diese Technik wird zur Anreicherung von Aggregaten in der Matrix benutzt.

Je nachdem, wie sich ein photomobilisiertes Atom einem Gastmolekül nähert und mit ihm eine Bindung eingeht, können Cluster gleicher Atomzahl aber verschiedener Struktur entstehen. Daher ist in Matrizen mit dem Auftreten verschiedener Isomere der gleichen Clustergröße zu rechnen. Am Beispiel des Ag_3 -Moleküls wird in Kap. 4.2.1 diese Möglichkeit anhand der spektroskopischen Ergebnisse erläutert. Ist die Struktur von Clustern durch optische Anregung veränderbar, so spricht man von Photoisomerisation. Experimentelle Befunde geben einen Hinweis auf Photoisomerisation von Ag_3 (Kap. 4.2.1).

Unter dem allgemeineren Begriff der Photosensibilität wird eine Veränderung des Gastteilchens durch optische Anregung verstanden, bei der die Art der Veränderung nicht entschieden werden kann. Als mögliche Veränderungen können Photoaggregation, Photodissoziation oder Photoisomerisation gelten.

In den Anfängen der Matrixisolationsspektroskopie standen die spektroskopischen Eigenschaften der zu untersuchenden Moleküle im Vordergrund, die Dynamik der Matrixdefekte wurde vernachlässigt. Der Einbau von Fremdatomen oder -molekülen stellt jedoch Störungen im (poly-) kristallinen Aufbau der Matrix dar, durch die eine veränderte Gitterdynamik hervorgerufen wird. Während Untersuchungen von Defekten in Ionenkristallen und insbesondere Halbleitern sehr intensiv betrieben wurden /27,28/, gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die Hinweise auf defektinduzierte lokalisierte oder resonante Moden in Edelgaskristallen geben. Diese beschränken sich auf Atome /27-29/ oder leichte Moleküle /27,28/.

Die Einflüsse verschiedener Arten von Defekten und Unordnungen auf die Normalschwingungen eines Teilchensystems sind erstmals in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts von Lord Rayleigh theoretisch untersucht worden /27/. Ein prinzipielles Ergebnis von Bedeutung war, daß unter geeigneten Umständen Schwingungsmoden mit Frequenzen oberhalb des Spektrums des reinen, ungestörten Teilchensystems auftreten. Diese spezielle Art von Schwingungsmoden wurde jedoch erst 1958 von Schäfer /30/ erstmals experimentell am System H^- in KCl beobachtet. Neben der Schärfe und hohen Frequenz hat der Eigenvektor einer solchen Mode, im Gegensatz zu Gittermoden, keine sinusförmig periodische räumliche Verteilung, sondern ist am Ort des Defekts lokalisiert und fällt auf den benachbarten Gitterplätzen exponentiell ab (Abb. 2.1). Er wird daher „lokalisierte (oder lokale) Mode“ genannt /27/. In der vorliegenden Arbeit (Kap. 4.1.3) wird erstmals über lokalisierte Moden von Metallmolekülen in Edelgasmatrizen berichtet.

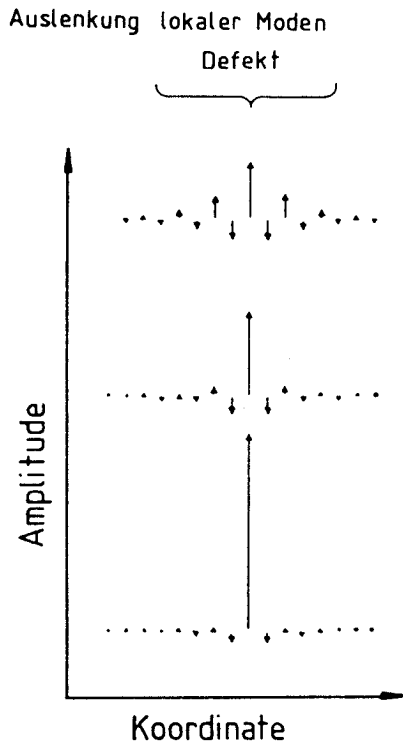


Abb. 2.1:

Schematische Darstellung der Eigenvektoren der lokalen Mode einer linearen Kette für drei isotopische Substitutionen.

Der Grad der Lokalisierung ist umso größer, je weiter die Schwingung von der Grenzwellenzahl des ungestörten Systems entfernt ist.

(Nach Ref. /27/)

Eine weitere Art defektinduzierter Schwingungsmoden sind die „resonanten Moden“ mit Frequenzen innerhalb des akustischen Phononenbandes des Wirtskristalls. Dawber und Elliott /31/ bewiesen, daß in einem dreidimensionalen Modell bei Substitution mit einem wesentlich schwereren Isotop, resonante Moden auftreten. In einem solchen Fall tritt ein Band wenig separierter Moden innerhalb des akustischen Kontinuums mit quasilokalisiertem Verhalten auf. Dieses besteht darin, daß alle Wirtsatome (in harmonischer Näherung) mit sinusförmig räumlicher Verteilung schwingen aber das Defektatom eine herausragende Amplitude besitzt. Abb. 2.2 demonstriert, daß nicht nur eine Mode, sondern eine Vielzahl derer gleichzeitig auftreten, die in praktischen Systemen i. a. nicht auflösbar sind. Die Enveloppe aller dieser Moden formt die sogenannte „resonante Mode“ /27/. In Kap. 4.1.3 dieser Arbeit werden ebenfalls erstmals resonante Moden von Metallmolekülen nachgewiesen.

Die als Matrixsubstanz verwendeten festen Edelgase liegen bei tiefen Temperaturen als fcc-Kristall vor. Phononendispersionen und -zustandsdichte der festen Edelgase sind sowohl theoretisch als auch experimentell bestimmt worden /27,28/. Das Frequenzspektrum der Phononen für die vier verwendeten Edelgase ist in Abb. 2.3 dargestellt. In den Resonanz-Raman-Spektren von Silberdimeren, besonders in Xe-Matrizen, wird eine Ankopplung des Edelgasphononenspektrums an Dimerschwingungsmoden beobachtet (Kap. 4.1.3). Eine Null-Phonon-Linie mit angekoppeltem Ar-Phononenspektrum wird in Emission beobachtet (Kap. 4.1.2).

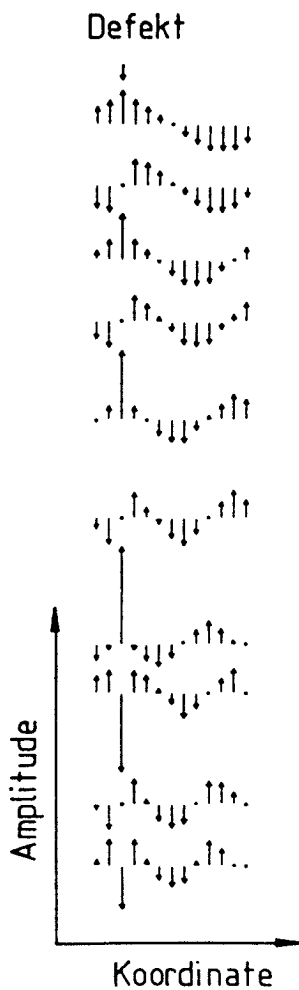


Abb. 2.2:

Schematische Darstellung der Eigenvektoren verschiedener Moden im Resonanzbereich (akustisches Band) der linearen Kette. Die Schwingungen können sich über die gesamte Kette ausbreiten, jedoch besitzt die Gastspezies eine herausragende Amplitude. Die Frequenzeinhüllende aller Moden bildet die „resonante Mode“.

(Nach Ref. /27/)

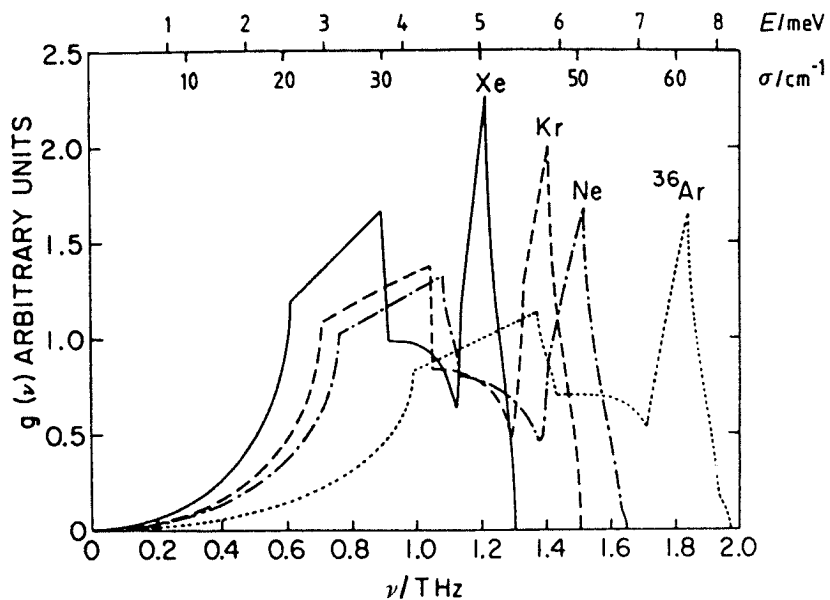


Abb. 2.3:

Phononenzustandsdichte der festen Edelgase (Nach Ref. /32/)

2.2 Spektroskopische Methoden zur Clustercharakterisierung in Edelgasmatrizen

Die Absorptionsspektroskopie ist die bisher am meisten verwendete Technik zur Untersuchung edelgasisolierter Metallaggregate. Mit ihr lassen sich die elektronischen Übergänge der eingefangenen Atome, Moleküle und Cluster im ultravioletten bis sichtbaren (UV-VIS) Spektralbereich messen (Abb. 2.4). Bei geringen Metallkonzentrationen (10^{-4}) werden ausschließlich die atomaren Absorptionslinien beobachtet, die aufgrund ihrer Schärfe identifiziert werden können. Für Silberatome liegen die niedrigstenergetischen Übergänge zwischen 310nm und 340nm (4,00–3,65eV), je nach Edelgas und Matrixtemperatur /25/ (Abb. 2.4). Sie werden als Übergänge $5p\ ^2P_{1/2,3/2} \leftarrow 5s\ ^2S_{1/2}$ interpretiert /25,33,34/.

Über Absorptionsuntersuchungen matrixisolierter Silberatome wird in dieser Arbeit nicht berichtet. Diesbezüglich wird auf die Literatur verwiesen /25,33–36/. Nach Konzentrationserhöhung treten neue Absorptionsbanden auf, die von Aggregaten herrühren. In Abhängigkeit von der Konzentration werden die ersten neu erscheinenden Banden Silberdimeren (Ag_2), später auftretende Banden Ag_3 zugeordnet usw. (Abb. 2.4). Dabei wird das Verhalten von Absorptionsbanden nach Tempern der Matrix bei der Zuordnung berücksichtigt. In Einzelfällen ist für Dimere und Trimere auch die Kinetik bei der Aggregation photomobilisierter Silberatome zur Zuordnung herangezogen worden /37–39/. Auf diese Weise sind Absorptionsbanden versuchsweise Aggregatgrößen bis $n=7$ zugeordnet worden (Tab. 2.1).

Diese Technik des Zuordnens ist jedoch nicht so exakt, als daß nicht Fehlinterpretationen auftreten könnten. So werden von verschiedenen Autoren einige Banden unterschiedlichen Clustern zugeordnet, und es ist einsehbar, daß mit zunehmender Clustergröße die Unsicherheit größer wird, wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich. Besonders erwähnen möchte ich die unterschiedliche Zuordnung der Absorptionsbande bei etwa 440nm in Argon-Matrizen zu Ag_2 bzw. Ag_3 . In der vorliegenden Arbeit konnte durch Resonanz-Raman-Untersuchungen eine Entscheidung zugunsten Ag_2 erfolgen. Ein weiteres Beispiel, das in dieser Arbeit behandelt wird, ist die Spezies mit der Absorptionsbande bei etwa 356nm in Ne-Matrizen, die in der Literatur Ag_2 oder Ag_5 zugeordnet wird (Kap. 4.1.3).

Es ist daher wichtig, die getroffenen Zuordnungen durch Hinzuziehen anderer spektroskopischer Methoden zur Clustercharakterisierung abzusichern. Mit diesen Methoden können verschiedene Einbauplätze oder Isomere einer Spezies unterschieden werden. Dabei sind insbesondere solche Methoden vorzuziehen, die eine Korrelation mit der Absorptionsspektroskopie ermöglichen. Zu diesen Methoden gehört die Lumineszenzspektroskopie, bei der in beobachtete Absorptionsbanden einge-

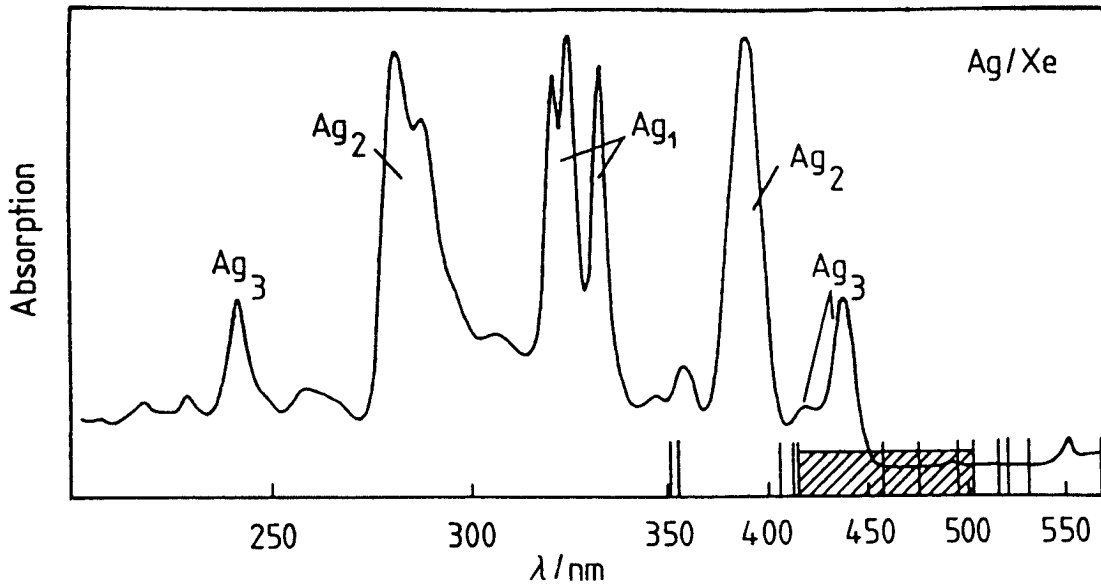


Abb. 2.4:

Absorptionsspektrum einer Ag/Xe-Matrix im UV-VIS-Bereich (Nach Ref. /40/)

Die scharfen Absorptionslinien zwischen 310nm und 340nm treten schon bei geringen Silberkonzentrationen auf. Sie werden als Übergänge atomaren Silbers (Ag_1) identifiziert. Bei steigender Konzentration treten zunächst Absorptionsbanden bei 390nm und 280nm auf, die den Übergängen ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ und $\pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ von Silberdimeren (Ag_2) zugeordnet werden. - Später auftretende Banden werden Ag_3 , Ag_4 , usf. zugeordnet. Über diese Aggregate liegen keine gesicherten Gasphasendaten vor, sodaß die Zuordnung durch andere spektroskopische Methoden in Matrixisolation abgesichert werden müssen.

Auf der Wellenlängenskala sind die Lagen der in dieser Arbeit benutzten diskreten Laserwellenlängen als Striche markiert. Im schraffierten Bereich war eine kontinuierlich veränderbare Laserstrahlung durch Verwendung von Laserfarbstoffen möglich. Näheres ist Kap. 3 zu entnehmen. Gezielte Laseranregung von Silberatomen war nicht möglich.

Tabelle 2.1:

Absorptionsbanden von Ag_n -Clustern ($n \geq 2$)
in verschiedenen Edelgasmatrizen

Gas \ n	2	3	4	5	6	7	nicht zugeordnet
Xe	391 ^{ci} 393 ^{fg} 395 ^d	443 ^{fg} (440, 470) ^e (422, 440, 474) ⁱ [383, (546, 553)] ⁺ⁱ	360 ^{ei} 558 ^{fg} [383, (546, 553)] ⁺ⁱ	[365, 496] ^{fg} 612 ⁺⁺ⁱ	[385, 540] ^{fg} 612 ⁺⁺ⁱ		344 ^f 349 ^f 362 ^f 426 ^{fg} 473 ^{fg} 550 ^e
Kr	389 ^{dfg} 390 ^{ci}	422 ^{dfg} [(370, 423), 450] ^e (420, 445) ⁱ [366, 520] ⁺ⁱ	349 ^e 524 ^{dfg} 348 ⁱ [366, 520] ⁺ⁱ	[349, 476] ^{dfg} 595 ⁺⁺ⁱ	[366, 509] ^{dfg} 595 ⁺⁺ⁱ		397 ^{fg} 417 ^{fg} 459 ^{fg} 520 ^e
Ar	(387, 412) ^a (383, 408, 440) ^b 385 ^{fgh} (389, 406) ^{ci}	440 ^{ae} 406 ^{fg} (400, 440) ⁱ [360, (492, 500)] ⁺ⁱ	[347, 363, 426, 490] ^a 506 ^{fg} (340, 345) ⁱ [360, (492, 500)] ⁺ⁱ	[370, 396, 505] ^a [344, 456] ^{fg} 585 ⁺⁺ⁱ	[340, 520] ^a [358, 492] ^{fg} 585 ⁺⁺ⁱ	536 ^a	342 ^h 363 ^h 370 ^f 394 ^{fg} 405 ^h 416 ^{fg} 440 ^h 446 ^f 465 ^h 503 ^h
Ne	(356, 380, 417) ^b 411 ^f 398 ^g	425 ^{fg}	514 ^g	461 ^f [355, 461] ^g	359 ^f [376, 493] ^g		346 ^f 355 ^f 375 ^f 377 ^f 398 ^f 443 ^f 493 ^f 498 ^f 514 ^f

Alle Zahlenwerte sind Wellenlängen in nm. Die Daten verschiedener Einbauplätze oder Isomere der gleichen Spezies sind in runden Klammern, Übergänge in verschiedene elektronische Zustände derselben Spezies in eckigen Klammern angegeben.

⁺: Ag_3 oder Ag_4 ; ⁺⁺: Ag_5 oder Ag_6

Zitate: a: /26/, b: /41/, c: /42/, d: /43/,

e: /40/, f: /44/, g: /45/, h: /46/, i: /39/.

strahlt und das emittierte Licht spektral zerlegt detektiert wird. Aus der relativen Verschiebung der Emissionsbanden in verschiedenen Matrizen können Aussagen über die Änderung der Gast-Wirt-Wechselwirkung getroffen werden.

Die konventionelle Anregung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Xenonlampen und Gittermonochromatoren. Die in dieser Arbeit verwendete Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ist der konventionellen Anregung durch die größere Selektivität der anregenden Strahlung überlegen. Somit können oftmals eng beieinanderliegende Emissionen unterschiedlicher Einbauplätze oder Schwingungsfeinstrukturen der Spezies unterschieden werden (Kap. 4.1.2, 4.2.2, 4.3.2). Bei vibrationsaufgelösten Fluoreszenzbanden kann ferner die Schwingungsfrequenz der Spezies bestimmt werden (Kap. 4.1.2.4).

Mit Hilfe der Raman- und IR-Spektroskopie lassen sich Schwingungszustände von Molekülen und Clustern untersuchen. Dabei ergänzen sich die beiden Methoden infolge der Auswahlregeln. Die Resonanz-Raman-Streuung erlaubt eine Zuordnung der Schwingungsmoden zu Absorptionsbanden eines bestimmten Clusters, da die Wellenlängenabhängigkeit des Streuquerschnitts für eine bestimmte Schwingungsmoden die für die resonante Raman-Streuung verantwortliche Absorptionsbande widerspiegelt. Somit ist eine Korrelation von Schwingungsmoden mit Absorptionsbanden auch dann möglich, wenn eine konkrete Clustergröße nicht angegeben werden kann.

Der Strahlungsfluß der mit dem Übergang vom Energiezustand l zum Zustand n verbundenen Raman-Streustrahlung ist

$$\Phi_{ln} = C (\omega + \omega_{ln})^4 E \sum_{rs} |(\alpha_{rs})_{ln}|^2.$$

Dabei ist $\omega + \omega_{ln}$ die Kreisfrequenz der Streustrahlung, E die einfallende Bestrahlungsstärke und C eine Konstante, die abhängig ist vom verwendeten Einheitensystem. $(\alpha_{rs})_{ln}$ sind die Komponenten des Polarisierbarkeits- oder Streutensors, gegeben durch

$$(\alpha_{rs})_{ln} = \frac{1}{\hbar} \sum_m \left(\frac{\langle ll | p_s | lm \rangle \langle ml | p_r | n \rangle}{\omega_{lm} - \omega + i\Gamma_m} + \frac{\langle ll | p_r | lm \rangle \langle ml | p_s | n \rangle}{\omega_{mn} + \omega + i\Gamma_m} \right)$$

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen von matrixisolierten Metallclustern mit $n \geq 3$ Atomen befinden sich erst in einem Anfangsstadium. Vollständige Raman-Spektren solcher Aggregate, aus denen aufgrund der Auswahlregeln auf die Symmetrie der Spezies geschlossen werden kann, sind bisher nur in Ausnahmefällen (Sb_4) beobachtet worden [47].

Weitere Methoden für die Untersuchung matrixisolierter Cluster sind MCD, ESR, UPS, EXAFS und Mößbauer-Spektroskopie. Sie werden in dieser Arbeit nicht verwendet, sollten aber nicht unerwähnt bleiben, zumal Ergebnisse dieser Arbeit im Zusammenhang mit Ergebnissen einiger dieser Methoden interpretiert werden müssen. - Bei MCD-Untersuchungen wird die differentielle Absorption von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht gemessen, das sich in Richtung eines externen Magnetfelds ausbreitet. Solche Messungen an Metallaggregaten liefern Informationen über die Entartung von Elektronenzuständen, die an optischen Übergängen beteiligt sind. Die MCD-Signale von paramagnetischen Molekülen zeigen eine charakteristische Temperaturabhängigkeit, die als Nachweis für ungepaarte Elektronenspins im Grundzustand angesehen wird /48,49/.

Mit ESR kann ebenfalls die Existenz ungepaarter Elektronenspins nachgewiesen werden. Ferner können g-Faktoren bestimmt und mit Hilfe von Modellen für die Kraftkonstanten Rückschlüsse auf die Struktur des Aggregats gezogen werden /49/.

Die Nützlichkeit von UPS hat sich am Beispiel von Cu- und Ni-Atomen gezeigt /50/. Das Ergebnis läßt auf den gleichen Grundzustand von Cu_1 in verschiedenen Edelgasmatrizen schließen wie in der Gasphase ($3d^{10}4s^1$). Dagegen haben Absorptions-, UPS- und MCD-Messungen an Ni-Atomen in Ne-Matrizen den Gasphasengrundzustand ($3d^84s^2$), jedoch einen anderen Grundzustand für die Edelgase Ar, Kr und Xe ergeben, nämlich $3d^94s^1$ /50,51/. - Aus EXAFS-Daten lassen sich über die Häufigkeitsverteilung der Cluster gemittelte Bindungslängen bestimmen. Mößbauer-Messungen lassen Rückschlüsse auf den Grundzustand von Aggregaten und deren Struktur zu /49/.

3. Experimentelles - Meßaufbau und -durchführung

3.1 Der Ultrahochvakuum-Rezipient

Die Präparations- und Untersuchungskammer ist ein Ultrahochvakuum-Rezipient mit Metallaufdampfanlage und drehbarem Heliumverdampferkryostat (Abb. 3.1). Der Rezipient wird evakuiert mittels eines Systems aus zwei Turbomolekularpumpen und einer zweistufigen Drehschieber-Vorpumpe in Reihe. Nach etwa zehnstündigem Ausheizen des Rezipienten bei 200°C wird ein Enddruck von etwa 10^{-9} mbar vor, bzw. 2×10^{-10} mbar nach Abkühlen des Kryostaten erreicht.

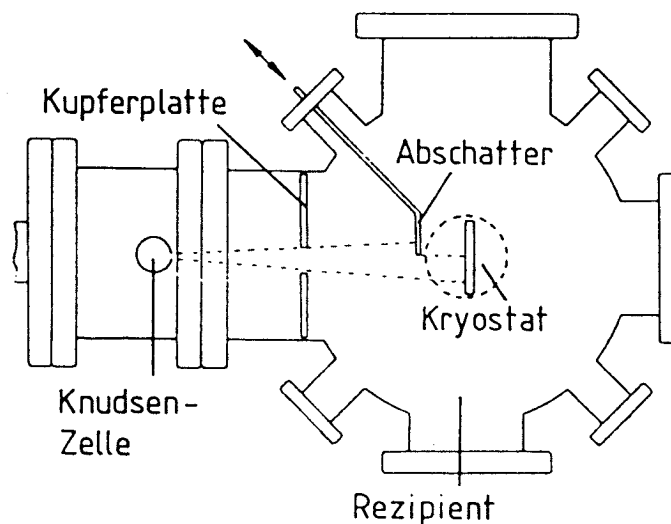


Abb. 3.1:

Darstellung der Präparations- und Untersuchungskammer
Ultrahochvakuum-Rezipient in Draufsicht.

Während des Verdampfens des Silbers aus der Knudsen-Zelle wird eine Hälfte der Kaltfläche des Kryostaten durch einen Abschatter abgedeckt, sodaß diese Hälfte nur mit Matrixgas, die andere mit Silber und Matrixgas bedampft wird. Die Kupferplatte wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt; sie reduziert somit die Wärmestrahlungsbelastung des Kryostaten durch die Aufdampfanlage während der Matrixpräparation.

Das Metall wird in einer Knudsen-Zelle (Austrittsöffnung 0,5mm Durchmesser) verdampft, die durch Elektronenbeschuß (50-200mA) aus einem im Potential hochgelegten Glühdraht (-1,5kV) aufgeheizt wird. Der die Aufdampfanlage enthaltende doppelwandige Flansch ist wassergekühlt. Eine flüssigstickstoffgekühlte Kupferplatte am Ende der Verdampfungsanlage dient zur Verringerung der Wärmestrahlungsbelastung des Kryostaten während der Matrixkondensation, und sie begrenzt mit ihrer zentralen 30-mm-Bohrung den Metaldampfstrahl.

Während der Matrixpräparation wird das Edelgas (Xe, Kr, Ar, Ne) durch ein dünnes Röhrchen im Kryostateinsatz in den Rezipienten eingeleitet. Der Edelgasdruck (10^{-6} - 10^{-4} mbar) wird dabei mittels eines Druckminderers und zweier Dosierventile konstant gehalten und an einem Ionisationsmanometer überwacht.

Als Substrat der Matrix dient ein Saphirplättchen von 25mm Durchmesser und 4mm Dicke, das einem Kupferkaltfinger gegengeschraubt und zusätzlich mit Leitsilber thermisch kontaktiert ist. Saphir ist ein geeignetes Material, da er transparent und bei tiefen Temperaturen ein guter Wärmeleiter ist. Im Kaltfinger befinden sich zwei nebeneinanderliegende Öffnungen, um Absorptionsmessungen in einer Zweistrahlanordnung durchführen zu können (Kap. 3.2). Zu diesem Zweck wird eine Hälfte des Substrats während der Matrixkondensation mit einem Abschatter abgedeckt, sodaß diese Hälfte nur mit dem Matrixgas, die andere mit Silber und Matrixgas bedampft wird. Die aufgedampfte Silbermenge wird mit einem Quarz-Schichtdickenmesser bestimmt.

Die Temperatur des Kaltfingers wird unmittelbar unterhalb der Saphirplatte mit einem vierpoligen FeRh-Thermometer (Cryogenic Calibrations Ltd.) gemessen. Dabei ist auf eine gute thermische Kontaktierung des Meßfühlers geachtet worden. Jeder der vier Zuleitungsdrähte wird über ein leitsilberkontaktiertes dünnes Saphirplättchen elektrisch isoliert am Kaltfinger thermisch abgefangen. Die Verdampfer Temperatur kann unabhängig davon mit einem heliumgefüllten Dampfdruckthermometer gemessen werden. Dabei hat sich ein Temperaturgradient von 5K zwischen Verdampfer und Substrat bei einer Verdampfer Temperatur von 2,7K gezeigt. Während der Matrixpräparation erhöht sich die Substrattemperatur nur unwesentlich.

3.2 Anordnung zur Absorptionsspektroskopie

Nach der Matrixpräparation wird der Kryostat um 45° gedreht und mit einer Zweistrahlanordnung die Absorption der Matrix gemessen (Abb. 3.2). Der monochromatisierte Lichtstrahl wird durch einen Strahlenteiler aufgespalten. Der Meßstrahl wird umgelenkt, und Meß- und Referenzstrahl verlaufen nahezu parallel durch den Rezipienten und die Matrix bzw. den reinen Edelgasfilm auf der Saphirplatte. Vor Durchgang durch den Rezipienten werden die beiden Strahlenbündel mit zwei verschiedenen Frequenzen amplitudenmoduliert. Das aus dem Rezipienten austretende Licht wird mit einem Photomultiplier detektiert und das elektrische Signal mit zwei Lock-In-Verstärkern verarbeitet (Abb. 3.2). Auf den Schreiber gelangt dann der Quotient der Lock-In-Ausgangssignale, der den Transmissionsgrad (I/I_0) und somit den Absorptionsgrad ($1-I/I_0$) der Matrix wiedergibt. In dieser Weise sind Absorptionsmessungen im Wellenlängenbereich zwischen 340nm und 800nm durchgeführt worden.

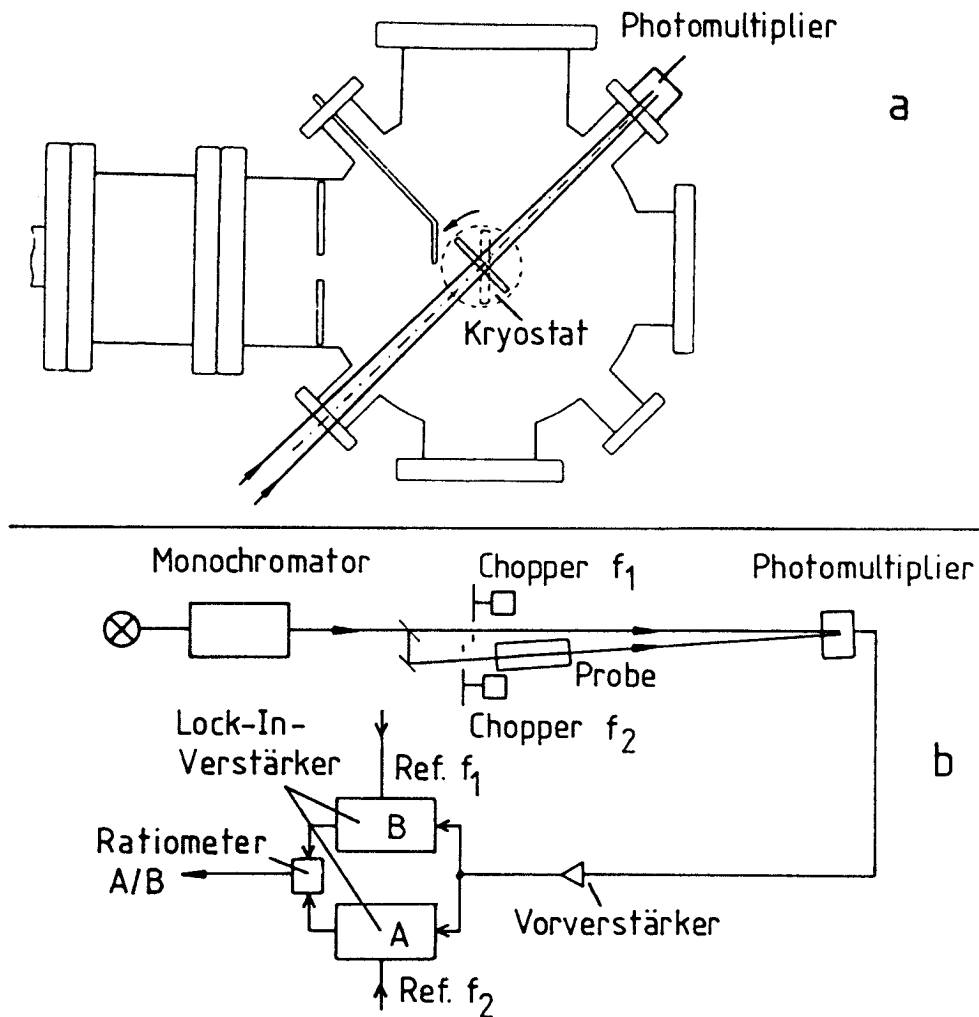


Abb. 3.2:

Experimentelle Anordnung zur Absorptionsmessung

a: In dieser Kryostatposition kann mit einer Zweistrahlordnung die Absorption der Matrix gemessen werden.

b: Schematische Darstellung des Aufbaus für Absorptionsspektroskopie.

Die beiden Strahlenbündel werden vor Durchgang durch die Matrix (Probe) mit unterschiedlicher Chopperfrequenz moduliert. Das Multipliersignal wird mit zwei Lock-In-Verstärkern verarbeitet, die jeweils eine Chopperfrequenz als Referenz erhalten. Ein Ratiometer bildet den Quotienten der Lock-In-Ausgangssignale. Er ist gleich dem Transmissionsgrad der Silber-Edelgas-Matrix.

3.3 Anordnung zur Laserinduzierten Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie

Die Lumineszenz- und Raman-Messungen werden in einer anderen Kryostatstellung durchgeführt (Abb. 3.3). Das Fluoreszenz- bzw. Streulicht wird dabei unter 135° zur Anregungsrichtung detektiert. Als Anregungsquellen dienen ein Ar^+ -Laser, ein Kr^+ -Laser sowie ein Farbstofflaser mit Stilben 3 (416–480nm) bzw. Coumarin 102 (460–520nm). Die verwendeten Wellenlängen der Ionenlaserlinien sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

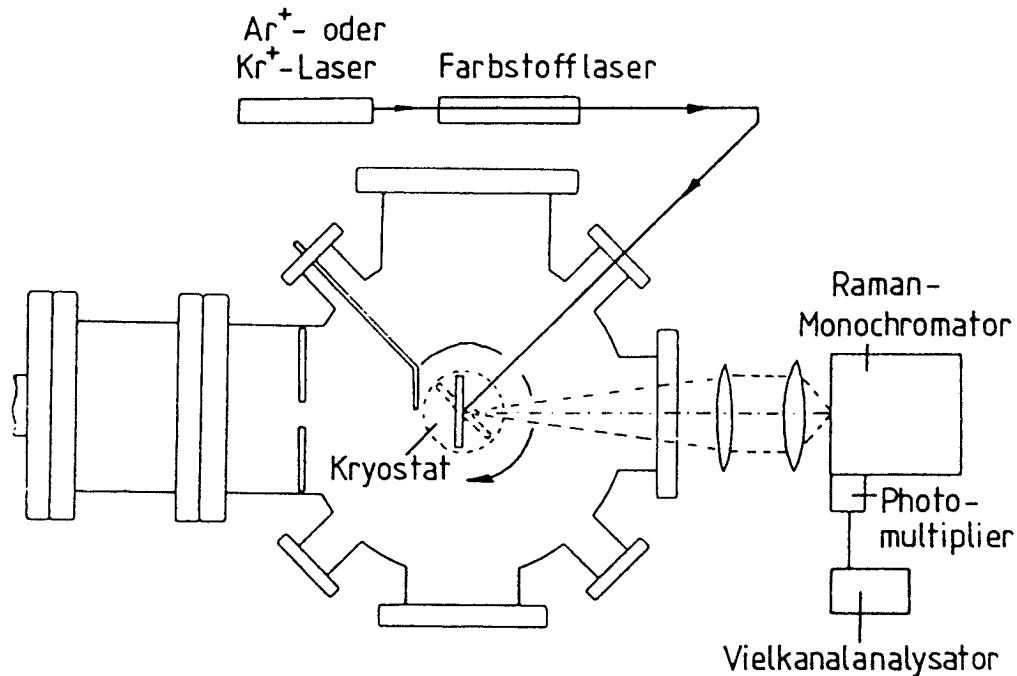


Abb. 3.3:

Experimentelle Anordnung zur Laserinduzierten Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie.

In einer gegenüber den Absorptionsmessungen um 225° gedrehten Kryostatposition werden die Fluoreszenz- und Raman-Untersuchungen durchgeführt. Für beide Methoden werden ein Argon-, ein Krypton-Ionen-Laser und ein Farbstofflaser benutzt. Das Lumineszenz- bzw. Streulicht wird unter 135° detektiert und auf den Eintrittsspalt eines Raman-Doppelmonochromators abgebildet. Das Multipliersignal wird als Photozählrate in einen Vielkanalanalysator eingelesen.

Der Laserstrahl wird während der Photolyse (Kap. 4.2.1), der Fluoreszenz- und Raman-Messungen auf einen Fleck von 8mm Durchmesser ($\approx 0,5\text{cm}^2$) aufgeweitet, um die Bestrahlungsstärke am Ort der Matrix zu verringern und über die ganze Matrix gleichmäßig zu halten. Zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenz- bzw. Streulichts wird ein Raman-Doppelmonochromator verwendet, zur Registrierung ein gekühlter Photomultiplier (RCA C31034-02). Typische Dunkelzählraten des Multipliers sind $(4 \pm 2,5)/\text{s}$. Die spektrale Empfindlichkeit des Multipliers ist in Anhang 1 angegeben. Die in dieser Arbeit gezeigten Fluoreszenzspektren sind

nicht auf die Spektralcharakteristik des Multipliers korrigiert. Der Multiplier arbeitet linear bis zu Zählraten von etwa 50 000/s. Somit können Lumineszenzbanden simultan registriert werden, die sich um mehr als drei Größenordnungen in der Photozählrate unterscheiden. Die spektrale Auflösung in Lumineszenzspektren ist üblicherweise $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

Die als Substrat verwendete Saphirplatte trägt zu einer Untergrundemission in den Fluoreszenzexperimenten bei. Es handelt sich um eine Rotemission in Form scharfer Linien (Anhang 2), von denen die stärkste bei 694nm liegt (Rubin-Emission), und einer schwächeren breiten Bande mit einer Mittenlage bei 721nm. Obwohl die Saphirplatte keine sichtbare Färbung zeigt, tritt bei Laseranregung die Rubinemission auf. Dies ist ein Hinweis auf eine schwache Cr^{3+} -Dotierung der Saphirplatte. Diese Fluoreszenz ist meistens so schwach, daß sie nicht störend wirkt. Durch den Hinweis „Rubin“ wird in Fluoreszenzspektren auf diese Emission hingewiesen sofern sie auftritt.

Die Saphirplatte zeigt auch in Raman-Streuung Linien, deren Lagen identifiziert werden mußten (Anhang 2), um Fehlinterpretationen der Raman-Spektren matrixisolierter Silbermoleküle vorzubeugen. Diese Raman-Linien sind sehr schwach verglichen mit den Moden der Silbermoleküle in den gezeigten Spektren. Sofern Saphirlinien auftreten wird auf sie in den Spektren hingewiesen.

Tabelle 3.1:

Verwendete diskrete Ionen-Laserlinien

λ/nm	Ion	visueller Farbeindruck	λ/nm	Ion	visueller Farbeindruck
350,74	a	- (ultraviolett, UV)	487,98	b	blau
356,42	a	- (ultraviolett, UV)	496,51	b	blaugrün
406,74	a	violett (VI0)	501,72	b	blaugrün
413,13	a	violett (VI0)	514,52	b	grün
415,45	a	violett (VI0)	520,83	a	grün
457,94	b	indigo	530,87	a	grün
468,04	a	indigo	568,19	a	gelb
476,49	b	blau	647,09	a	rot
482,52	a	blau	676,44	a	rot

a: Kr^+ -Laser, b: Ar^+ -Laser

3.4 Beschreibung der Zweistrahltechnik bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie an photosensiblen Silberclustern

Silbertrimere und einige höhere Aggregate sind photosensibel, d. h. sie verändern sich bei direkter optischer Anregung (Kap. 4.2.1). Dieses Verhalten äußert sich in Absorptionsspektren in der Weise, daß nach Einstrahlung in die zugehörige Absorptionsbande diese Bande verschwindet und an einer anderen Stelle im Spektrum eine Bande verstärkt wird oder eine neue Absorption auftaucht. Dieser Vorgang ist weitgehend reversibel bei Einstrahlung in die neue Absorptionsbande. Eine Interpretationsmöglichkeit dieses Effekts wird in Kap. 4.2.1 gegeben.

Eine sich derart verhaltende Spezies entzieht sich der konventionellen Resonanz-Raman-Spektroskopie. Diese Einschränkung kann zu einem großen Teil überwunden werden, wenn gleichzeitig mit einem zweiten Laserstrahl in die neu auftretende Absorptionsbande eingestrahlt wird. Durch diese Zweistrahltechnik wird die Reversibilität dieses Prozesses ausgenutzt und die Konzentration der mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie zu untersuchenden Spezies weitgehend stabilisiert. Mit dieser Technik sind erstmals Resonanz-Raman-Untersuchungen an matrixisolierten Silbertrimeren durchgeführt worden. Die gewonnenen Daten können aufgrund der Resonanzbedingung in Korrelation mit einer konkreten Trimerabsorptionsbande gebracht werden. (Kap. 4.2.3).

4. Optische Spektroskopie am Silber-Edelgas-System

4.1 Silberdimere

Die bisher bekannten spektroskopischen Daten von edelgasisolierten Silberdimeren basieren in erster Linie auf Absorptions-, konventioneller Fluoreszenz- und Anregungsspektroskopie /11,36,39,41-46,49,52,53/. In Xe- und Kr-Matrizen sind die elektronischen Übergänge je eines Dimer-Einbauplatzes bekannt. In Ar-Matrizen sind bisher zwei Dimer-Einfangplätze durch Absorptions- und MCD-Messungen nachgewiesen /26,48/. Die wenigsten Daten liegen für Ne-Matrizen vor, aber auch hier wird von der Existenz mindestens eines Dimer-Einbauplatzes ausgegangen /41,44/.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Absorptionsuntersuchungen im niederenergetischen Bereich beschrieben. Die sich in Absorption nur andeutende Aufspaltung infolge eines zweiten Dimer-Einbauplatzes in Kr-Matrizen wird in den nachfolgenden Kapiteln durch laserinduzierte Fluoreszenz- und insbesondere Resonanz-Raman-Untersuchungen bestätigt. Es werden auch die Absorptionsbanden zweier in der Literatur strittiger Spezies in Ar- und Ne-Matrizen behandelt, wobei für die erstgenannte Matrix in Kap. 4.1.3.3 durch Resonanz-Raman-Spektroskopie eine gesicherte Zuordnung zu Ag_2 möglich wurde /54/.

In Kap. 4.1.2 wird ausführlich über laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie an Silberdimeren berichtet. In Ne-Matrizen werden dabei sowohl eine Schwingungsaufspaltung der Lumineszenz, Anteile von „hot luminescence“, als auch Anzeichen einer Librationsfeinstruktur beobachtet.

In Kap. 4.1.3 wird über die Ergebnisse erstmalig durchgeführter Resonanz-Raman-Untersuchungen an Ag_2 berichtet. Neben den internen Ag_2 -Moden werden erstmals lokalisierte und resonante Moden dieser Metallmoleküle beobachtet /55/.

4.1.1 Absorptionsspektroskopie

Die Silberkonzentration für größtmögliche Dimerausbeute liegt bei 0,5-1% /44/. Die bei dieser Konzentration starken niederenergetischen Banden bei etwa 3,2eV (380-410nm) werden als Übergang $1\Sigma_u^+ \leftarrow 1\Sigma_g^+$ dimeren Silbers interpretiert /46/ (Abb. 4.1). Sie sind also gegenüber der Gasphase (435nm) /56/ blauverschoben.

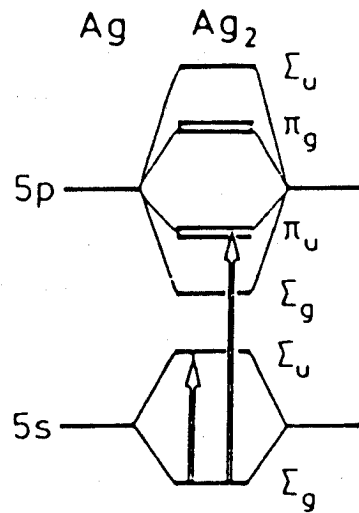


Abb. 4.1:
Schematisches Energieniveauschema
für Ag_2 (Nach Ref. /52/).

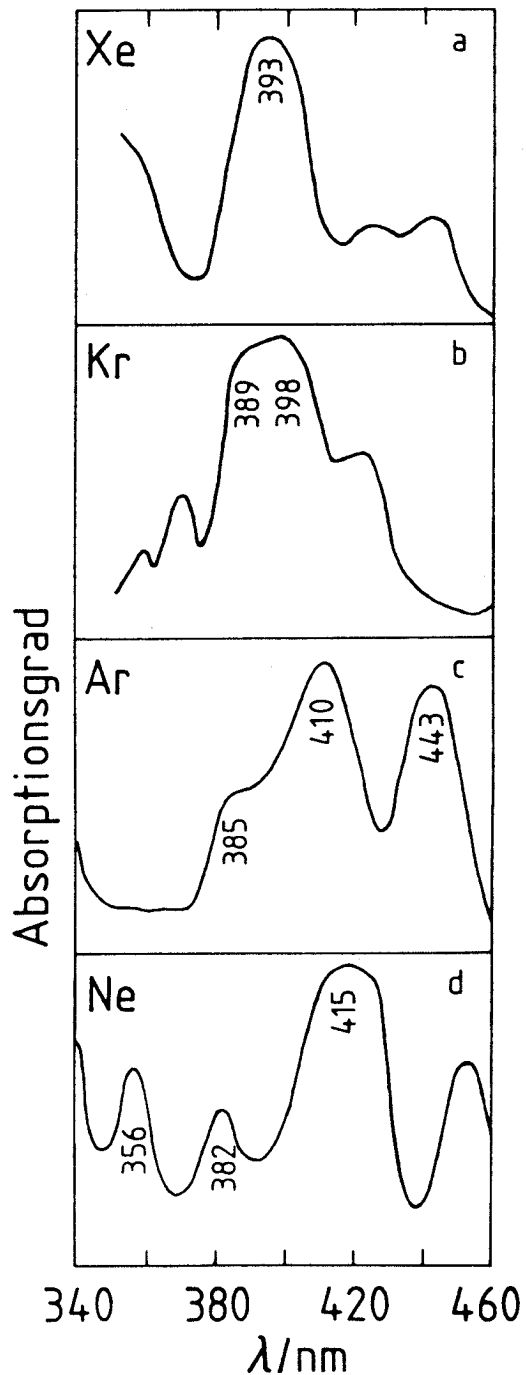


Abb. 4.2:
Absorptionsspektren von Silberdimeren
isoliert in festen Edelgasen.
Die Lagen der Absorptionsbanden (λ/nm)
sind angegeben. Nicht gekennzeichnete
Banden werden höheren Clustern zuge-
schrieben. Sie werden später behandelt.
Die Zuordnung der Banden bei 443nm in Ar-
und bei 356nm in Ne-Matrizen zu Ag_2
ist in der Literatur umstritten /41,45/.

Abb. 4.2 zeigt die niederenergetischen Ag_2 -Absorptionsbanden in den vier Edelgasmatrizen, wobei gleichzeitig nebeneinander auftretende Absorptionsbanden auf unterschiedliche Einfangplätze des Moleküls schließen lassen /22/. Die Ag_2 zugeordneten Absorptionsbanden sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. In Xe-Matrizen wird nur eine starke Absorptionsbande bei 393nm beobachtet (Abb. 4.2a). Kr-Matrizen zeigen in der breiteren Absorptionsbande mit temperaturabhängiger Asymmetrie die Andeutung einer Aufspaltung (389/398nm) (Abb. 4.2b). Die Existenz zweier Ag_2 /Kr-Einfangplätze wird in Kap. 4.1.3 anhand von Raman-Messungen nachgewiesen. – In Ar-Matrizen werden die Banden bei 385nm und 410nm zwei unterschiedlichen Einbauplätzen von Silberdimeren zugeordnet /26,39,41,42/ (Abb. 4.2c). Gruen und Bates /41/ ordnen eine weitere Absorptionsbande bei 443nm aufgrund konzentrationsabhängiger Messungen ebenfalls dem Ag_2 -Molekül zu. Dagegen folgern Ozin et al. /26,37/ aus der zeitlichen Entwicklung dieser Bande während UV-Photoaggregation eine Zuordnung zu Ag_3 . Diese Zeitabhängigkeit konnte in ähnlichen Untersuchungen von Welker und Martin /46/ jedoch nicht reproduziert werden. MCD-Messungen /48/ ergaben kein meßbares Signal unter dieser Absorptionsbande wie für einen Dimerübergang zu erwarten ist, konnten aber ein nahezu lineares Ag_3 -Molekül wegen seines schwachen MCD-Signals nicht ausschließen. Resonanz-Raman-Messungen, über die in Kap. 4.1.3 berichtet wird, bestätigen die ursprüngliche Zuordnung zu Ag_2 . Kürzlich durchgeführte ESR-Messungen /57/ ergaben trotz starker Absorption bei 443nm keine Signale und untermauern damit diese Zuordnung.

In Ne-Matrizen zeigt sich in Abb. 4.2d eine starke Absorptionsbande bei 415nm, sowie eine weitere bei 382nm, die beide in der Literatur Ag_2 zugeordnet werden /41,44/. Umstritten ist die Zuordnung einer Bande bei 356nm. Sie wird einerseits einem weiteren Dimer-Einfangplatz /41/, andererseits einem höher angeregten Zustand von Ag_5 zugeschrieben /45/. Resonanz-Raman-Messungen (Kap. 4.1.3) erlauben die Korrelation mit einer Schwingungsbande bei 180cm^{-1} , ergeben aber keine eindeutige Identifikation der Aggregatgröße.

Die Besetzung der Dimer-Einfangplätze in Ar- und in Kr-Matrizen zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Die Absorptionsbande bei 385nm in Argon ist schwach bei Temperaturen unterhalb von 10K /41/ und wächst bei höherer Matrixtemperatur. Entsprechendes gilt für die Bande bei 389nm in Krypton. Oberhalb von etwa 20K in Ar- (Abb. 4.3) und 30K in Kr-Matrizen werden diese Banden stärker als die benachbarten langwelligen (410nm in Ar, 398nm in Kr).

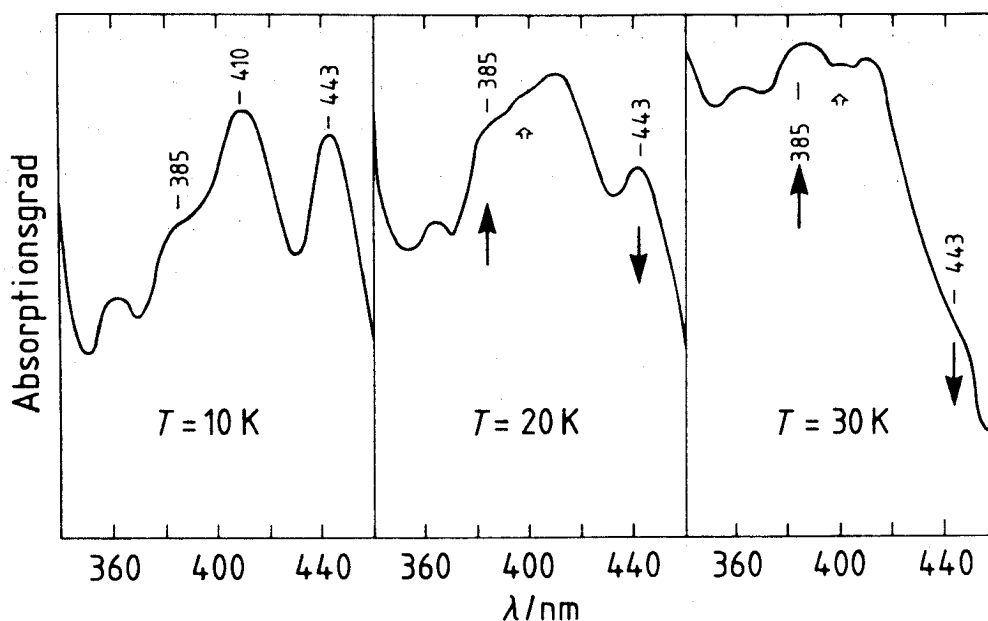


Abb. 4.3:

Thermisches Verhalten der Absorptionsbanden von Ag_2 auf verschiedenen Einbauplätzen einer Ar-Matrix. Die Bande bei 385 nm wächst bei höheren Temperaturen (vgl. /41/), die Spezies mit der 443-nm-Absorptionsbande ist thermisch instabil. Die mit höherer Temperatur anwachsende Bande bei etwa 400 nm (offener Pfeil) könnte zu einem höheren Aggregat, möglicherweise Ag_3 gehören (siehe auch /39/).

Tabelle 4.1:

Niederenergetische Absorptionsbanden von Silberdimeren in Edelgasmatrizen

Matrix	Xe		Kr		Ar		Ne	
	λ/nm	E/eV	λ/nm	E/eV	λ/nm	E/eV	λ/nm	E/eV
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
					443	2,80		
			398	3,12	410	3,02	415	2,99
	393	3,15	389	3,19	385	3,22	382	3,25
							(356)	(3,48)

Fehler: allgemein $\pm 2\text{nm}$, bei Ag_2/Kr $\pm 3\text{nm}$, bei $\text{Ag}_n^{(356\text{nm})}/\text{Ne}$ $\pm 1\text{nm}$

4.1.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Optische Anregung matrixisolierter Silberdimere führt zu einer starken Fluoreszenz. Konventionelle Fluoreszenz- und Anregungsspektroskopie, in der Regel unter Verwendung von Xenonlampen und Gittermonochromatoren, haben bisher wichtige Daten über Lage und Stärke, sowie das Anregungsprofil dieser Emissionen geliefert [36,42,52,53,58]. In einigen Fällen gibt es jedoch wegen der breitbandigen Anregung Schwierigkeiten bei der Zuordnung sich überlappender Emissionsbanden, bei der Steigerung der Auflösung oder der Registrierung schwacher Emissionen.

Die hier verwendete Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ist der konventionellen Anregung sowohl in der möglichen Anregungsstärke, als auch in der Selektivität der anregenden Strahlung überlegen. In Kombination mit der Detektion der Emission als Photozählrate können daher auch extrem schwache Lumineszenzen registriert und eng beieinander liegende Banden unterschiedlicher Einbauplätze der gleichen, oder Schwingungsfeinstrukturen derselben Spezies, durch selektive Anregung aufgelöst und unterschieden werden. Dies wird in Abschnitt 4.1.2.4 am Beispiel des Silberdimers in Neon-Matrizen erläutert. Dabei zeigt sich, daß die breite Fluoreszenz Anteile von „hot luminescence“ enthält, die durch Erhöhen der Anregungswellenlänge absepariert werden kann. Aus der Separation kann dann die Schwingungsfrequenz des elektronisch angeregten Zustands bestimmt werden.

Tabelle 4.2:

Laserinduzierte Fluoreszenzbanden von Silberdimeren in Edelgasmatrizen in Korrelation mit Absorptionsbanden

Edelgas	Xe		Kr		Ar		Ne	
	λ/nm	E/eV	λ/nm	E/eV	λ/nm	E/eV	λ/nm	E/eV
Absorption	393	3,15	389; 398	3,19; 3,12	385; 410; 443	3,22; 3,02; 2,80	(356); 382; 415	(3,48); 3,25; 2,99
Emission	480	2,58	454; 505	2,73; 2,46	- ; 465; 480 (421,1; 422,3 ^c)	- ; 2,67; 2,58 2,944; 2,936 ^c	(365 ^a); - ; 440 ^b	(3,40 ^a); - ; 2,82 ^b

a: Angedeutete Schwingungsfeinstruktur bei Anregung mit 350/356nm

b: Überlagerung aus mehreren Schwingungsprogressionen, je nach Anregungswellenlänge.
Auflösung einer Schwingungsprogression bei Anregung mit 433,01nm

c: Schwache aber scharfe Emissionen mit Phononenseitenbande, die bei Anregung im Bereich der Dimerabsorption auftreten. Interpretationsmöglichkeiten werden im Text diskutiert.

Die in Tabelle 4.2 vorweggenommenen Daten Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie an Silberdimeren werden in den folgenden Abschnitten anhand der dargestellten Spektren erläutert. Eine Reihe schwächerer Emissionsbanden, die in den Spektren auftreten, werden höheren Aggregaten zugeordnet. Sie sind indirekt angeregt worden, entweder nach Lumineszenz-Reabsorption oder nach Übergang in höhere elektronische Zustände dieser Aggregate. Diese Fluoreszenzen werden in den Kapiteln 4.2.2 und 4.3.2 behandelt.

4.1.2.1. Xenon-Matrizen

Zur Anregung der Ag_2 -Emissionen sind meistens die violetten Kr^+ -Laserlinien benutzt worden. Diese Linien liegen für Ag_2/Xe und Ag_2/Kr noch in der langwelligen Flanke, für einzelne Einfangplätze in Ar- und in Ne-Matrizen etwa im Absorptionsmaximum des Übergangs $1\Sigma_u^+ \leftarrow 1\Sigma_g^+$.

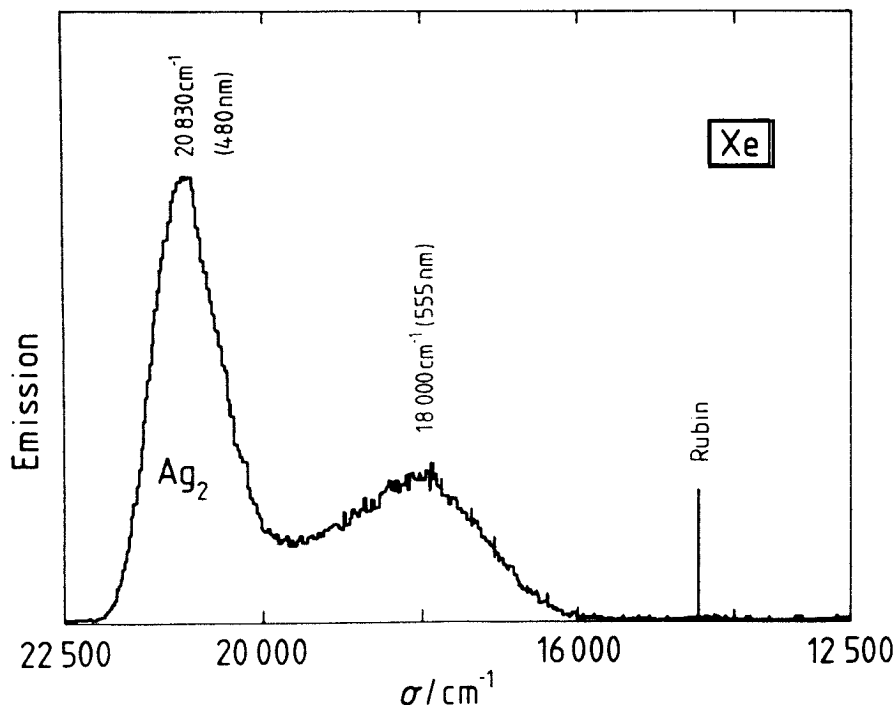


Abb. 4.4:

Laserinduziertes Fluoreszenzspektrum einer frischen Ag/Xe-Matrix
Anregungswellenlänge 406,74 nm.

Die starke Blauemission (480 nm) ist die Dimerfluoreszenz, die Lumineszenz bei 555 nm kann einem Silbertrimer zugeordnet werden (Kap. 4.2.2.1).

Abb. 4.4 zeigt das Emissionsspektrum einer frischen Ag/Xe-Matrix bei Anregung mit 406nm. Es sind zwei starke Fluoreszenzbanden zu erkennen (480/555nm), von denen die niederenergetische auch im Wellenlängenbereich zwischen 420nm und 435nm angeregt werden kann. Sie ist somit wegen des großen Abstands zur Dimer-Absorptionsbande (393nm) nicht mit Ag_2 , sondern mit einer Absorptionsbande bei 425nm korreliert, die in Kap. 4.2.1 Ag_3 zugeordnet wird. Der Überlapp der beiden Absorptionsbanden erlaubt die Anregung dieser Emission auch mit 406nm. Sie wird in Kap. 4.2.2 behandelt.

Die 480-nm-Lumineszenz wird bei längerwelliger Anregung schwächer (Abb. 4.31) und ist oberhalb von etwa 420nm nicht mehr anregbar (Abb. 4.30), sodaß sie mit dem Ag_2 -Übergang korreliert ist.

Wie für Matrizen anderer Edelgase, tritt die mit den Ag_2 -Absorptionsbanden korrelierte Fluoreszenz auch bei Atomanregung /36,42,52,53,58/ oder UV-Laseranregung auf (Abb. 4.5). Dies führt in der Literatur zu unterschiedlichen Erklärungen für den Ursprung der Emission. Zum einen wird ein Energieübertrag von Ag_1 nach Ag_2 bei Atomanregung vorgeschlagen mit anschließender Dimerlumineszenz /52,53/. Dies wurde daraus geschlossen, daß die entsprechende Lumineszenz in Kr-Matrizen bei Atomanregung erst in Gegenwart von Dimeren auftritt, nicht jedoch bei so geringen Silberkonzentrationen, daß keine meßbare Dimerabsorption vorlag. Zum anderen wird die bei Dimeranregung beobachtete Emission Silberatomen oder Atom-Matrixkäfig-Komplexen zugeordnet, wobei von einer vorausgehenden Photodissoziation ausgegangen wird /36,42,58/. Dies wird von Ozin et al. /59/ aus einer Verringerung der Dimer-Absorptionsbande bei 385nm in Ar-Matrizen während optischer Anregung in diesem Wellenlängenbereich geschlossen. Zugleich wird ein Anwachsen der Atomabsorptionslinien beobachtet. Die Photosensibilität dieser als Dimerübergang identifizierten Bande ist durch eigene Messungen unter Verwendung von längerwelliger 406-nm-Laserstrahlung bestätigt worden. Dieser als Photodissoziation interpretierbare Effekt beschränkt sich jedoch auf diesen Dimer-Einfangplatz in Ar-Matrizen. Für Silberdimere in anderen Edelgasen oder auf anderen Einbauplätzen ist eine Reduktion der Absorptionsbanden selbst bei Laseranregung bisher nicht beobachtet worden. Daher ist der Schluß, daß die bei Dimeranregung auftretenden Emissionen durchweg atomaren Ursprungs sind, nicht gerechtfertigt. Die einfachste Erklärung für das Auftreten von Dimerlumineszenzen bei Atomanregung ist eine vorausgehende Aggregation photomobilisierter Silberatome. Dies möchte ich anhand von Untersuchungsergebnissen näher erläutern.

Aus Abb. 4.5 ist zu ersehen, daß bei UV-Laseranregung mit 350nm die 480-nm-Emission bei Bestrahlungsstärken $\leq 0,5 \text{ mW/cm}^2$ nicht auftritt, obwohl schon meßbare Emissionen bei 550nm und 680nm vorliegen. Diese Emissionen sind offen-

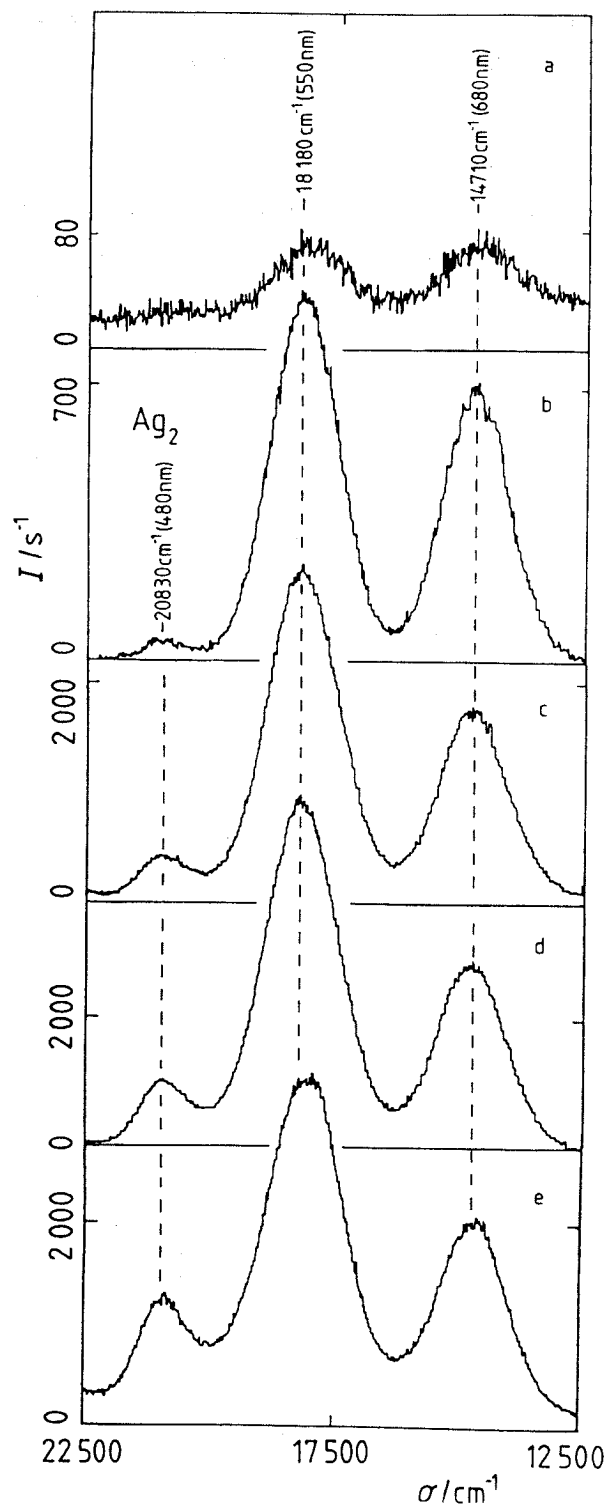


Abb. 4.5:

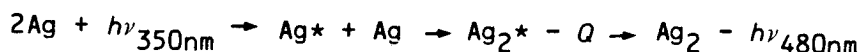
Fluoreszenzspektrum einer Xe-Matrix für verschiedene UV-Bestrahlungsstärken
 Anregungswellenlänge 350,74 nm.

Mit $0,6\text{ mW/cm}^2$ (a) wird noch keine Dimerlumineszenz beobachtet.

Mit zunehmender Bestrahlungsstärke (b: 2 mW/cm^2 , c: 30 mW/cm^2 ,
 d: 65 mW/cm^2 , e: 80 mW/cm^2) steigt die Ag_2 -Emission relativ zu
 den Banden des atomaren Silbers (550/680 nm) an (unterschiedliche
 Skalierung der Emissionszählrate I beachten).

sichtlich die gleichen, die bei Atomanregung in Xe-Matrizen beobachtet und Atomen oder Atom-Käfig-Komplexen zugeordnet worden sind [25,36,42,52,53]. Die Anregung dieser Emissionen ist durch die Einstrahlung in langwellige Ausläufer der Atomabsorptionslinien möglich (s. Fig. 2 in [36]).

Das Verhältnis der Emissionsintensitäten verändert sich bei steigender UV-Bestrahlungsstärke zugunsten der 480-nm-Bande. Dies deutet auf Photoaggregation hin. - Bei hoher Bestrahlungsstärke verringern sich die Atomemissionsbanden bei 550/680nm sogar absolut, während die Blaulumineszenz noch leicht ansteigt (Abb. 4.6). Auch dies deutet auf einen Verlust an Silberatomen infolge der Reaktion



hin. Die bei Atomanregung auftretende Dimerlumineszenz als Emission nach Photoaggregation zu interpretieren, steht nicht im Widerspruch zu den Beobachtungen von Kolb et al. [52,53], da bei niedriger Konzentration von Atomen die Dimerbildung

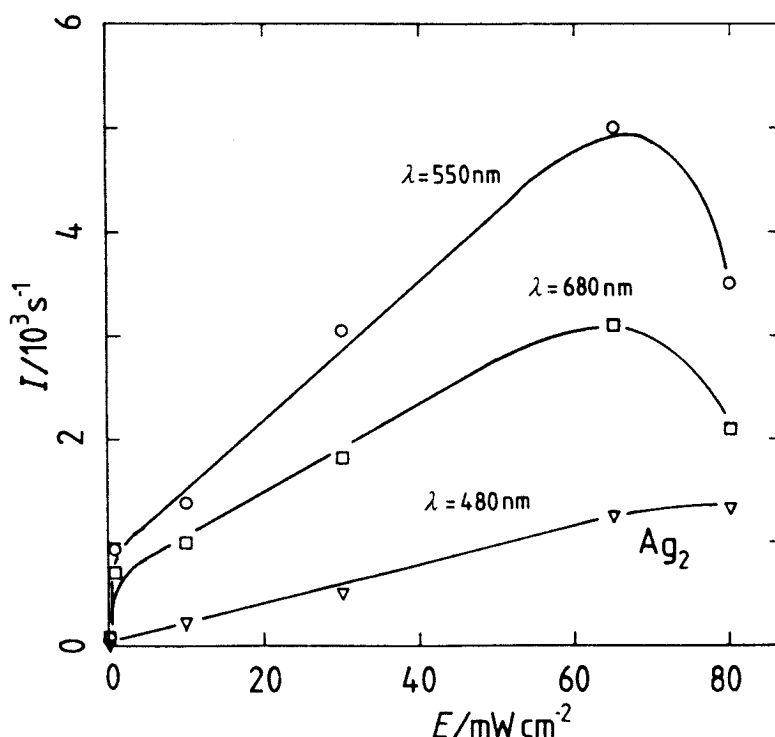


Abb. 4.6:

Abhängigkeit der Lumineszenzzahlrate I von der Laserbestrahlungsstärke E für drei Lumineszenzbanden bei Anregung mit 350,74nm (vgl. Abb. 4.5).

Bei hohen Bestrahlungsstärken nehmen die Silberatomen oder Atom-Matrixkäfig-Komplexen zugeordneten Emissionsbanden bei 550nm und 680nm absolut ab zugunsten einer ansteigenden Emission bei 480nm, die bei direkter Anregung von Dimeren allein auftritt. Dies ist ein Hinweis dafür, daß es sich bei der 480-nm-Emission um eine Dimerlumineszenz handelt, die bei Atomanregung nach Photomobilisation und -aggregation auftritt.

durch Aggregation erschwert sein kann und somit zunächst keine meßbare Dimerlumineszenz auftreten muß.

Da bei direkter Dimeranregung die Emission bei 480nm ohne die Atomemissionen auftritt, liegt es nahe, diese Emission Ag_2 allein zuzuordnen. Dies gilt analog auch für die Emissionen bei Dimeranregung in anderen Edelgasmatrizen.

Das Auftreten zweier Fluoreszenzbanden bei Ag_1/Xe -Anregung wird als „trapping site“-Effekt interpretiert /36/. Bemerkenswert ist jedoch, daß eine Grünemission bei etwa $(550\pm 5)\text{nm}$ sowohl bei Atomanregung, als auch bei violetter Anregung in Gegenwart einer Absorptionsbande bei 425nm auftritt (Kap. 4.2.1). Sollte es sich nicht um zwei verschiedene, zufällig zusammenfallende Fluoreszenzbanden handeln, dann stammt diese Emission möglicherweise von einem nach Photoaggregation gebildeten Trimer (Kap. 4.2.1.1). Zur sicheren Klärung bieten sich Lebensdauermessungen der strahlenden Übergänge an.

4.1.2.2 Krypton-Matrizen

Bei der bisherigen Interpretation von Fluoreszenz- und Anregungsspektren von Ag_2/Kr ist in der Literatur nicht von spektroskopisch unterschiedlichen Einbauplätzen des Dimers ausgegangen worden /36,42,52,53,58/. Da (mindestens) zwei

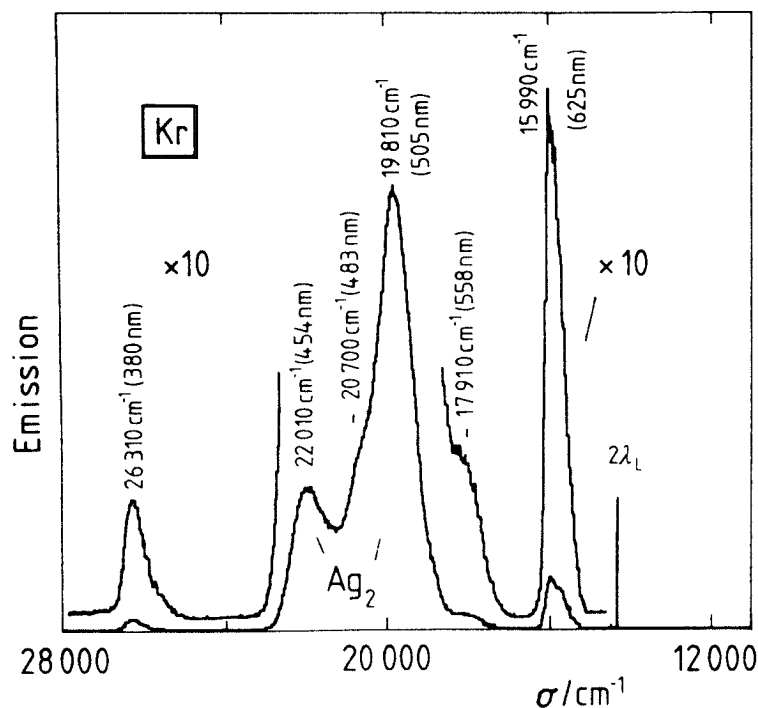


Abb. 4.7:

Emissionsspektrum einer frischen Kryptonmatrix bei UV-Anregung (350nm)

Die zwei stärksten Fluoreszenzbanden (505/454nm) werden Ag_2 zugeordnet. Die anderen Emissionen stammen vermutlich von Spuren höherer Aggregate. $2\lambda_L$ ist die mittels eines Kantenfilters abgeschwächte Laserlinie in zweiter Ordnung der Monochromatorgitter.

Ag_2 -Einfangplätze in Kr-Matrizen nachgewiesen werden können /55/ (Kap. 4.1.3), ist auch mit dem Auftreten einer entsprechenden Zahl von Dimer-Emissionen zu rechnen. Abb. 4.7 zeigt das Fluoreszenzspektrum einer bei 15K aufgedampften, frischen Ag/Kr-Matrix bei UV-Laseranregung. Die stärksten Emissionen liegen bei 454nm und 505nm. Die 505-nm-Emission zeigt ferner eine schwache Schulter bei etwa 480nm.

Nach Tempern der Matrix verstärkt sich die Emissionsbande bei 454nm, und sie ist dann auch mit 406-nm-Anregung zu beobachten (Abb. 4.8). Ebenfalls verstärkt hat sich die schwache Emissionsschulter bei etwa 480nm. Sie ist nun klar separiert und liegt mit ihrem Maximum bei 478nm. Sie ist auch noch mit Wellenlängen bis über 430nm anregbar und tritt infolge Überlappung von Absorptionsbanden auch bei 406-nm-Anregung auf (Kap. 4.2.1.2). Sie wird in Kap. 4.2.2.2 Ag_3 zugeordnet.

Mit der Emissionsbande bei 454nm wächst beim Tempern der Matrix auch die Ag_2 -Absorptionsbande bei 389nm. Deshalb liegt es nahe, diese Banden einander zuzuordnen. Entsprechend verringert sich die 505-nm-Emissions- und die 398-nm-Absorptionsbande bei höheren Temperaturen, sodaß auch sie einander zugeordnet werden können. Offenbar verschwindet die Emission bei 505nm in gut getemperten Matrizen vollständig, da sie von Kolb et al. nicht beobachtet worden ist /52,53/.

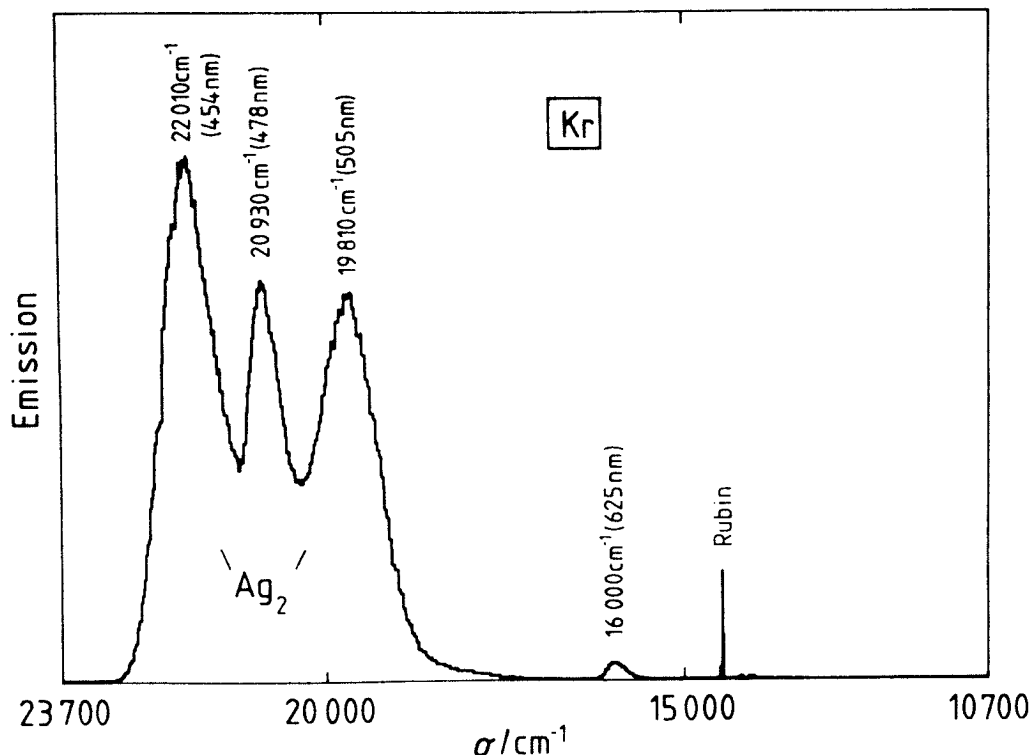


Abb. 4.8:

Emissionsspektrum einer bei 50K getemperten Kr-Matrix bei Laseranregung mit 406nm. Die Banden bei 454nm und 505nm sind Dimeremissionen. Durch Tempern wird die 454-nm-Emission verstärkt, und die 505-nm-Emission nimmt ab. Erstgenannte Emission ist dann auch bei violetter Anregung zu beobachten. Die Linie bei 478nm wird infolge des Überlapps von Absorptionsbanden (Kap. 4.2.1.2) angeregt und kann Ag_3 zugeordnet werden (Kap. 4.2.2.2).

4.1.2.3 Argon-Matrizen

In Ar-Matrizen wird bei Laseranregung von Dimeren (413nm) eine starke, asymmetrische Blaulumineszenz beobachtet. Sie ist offensichtlich eine Überlagerung mindestens zweier Emissionen (Abb. 4.9), von denen die eine auch in getemperten Matrizen bei Anregung mit 406nm auftritt und deren Emissionsmaximum dann bei 465nm beobachtet wird (Abb. 4.10).

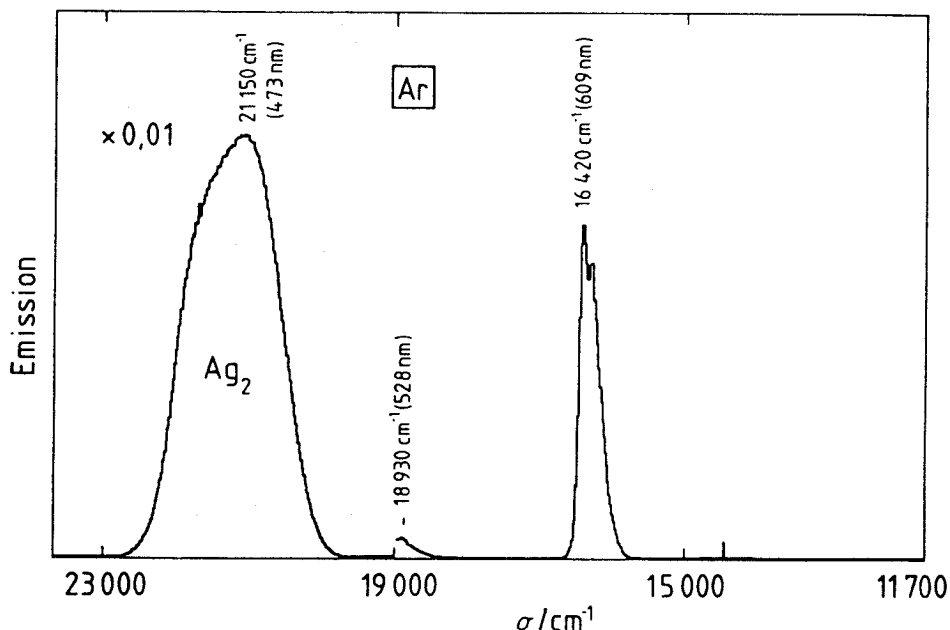


Abb. 4.9:

Fluoreszenzspektrum einer frischen Ag/Ar-Matrix bei 413-nm-Anregung. Die asymmetrische Dimer-Emission ist eine Überlagerung zweier Banden bei 465nm und 480nm. Die anderen Banden werden durch Reabsorption der Blaulumineszenz angeregt und können Ag_4 -Emissionen zugeordnet werden (Kap. 4.3.2).

Die zweite Emission bei 480nm tritt während der Einstrahlung (457nm) in die 443-nm-Absorptionsbande allein auf. Weil sie nach dem Tempern zusammen mit der Absorptionsbande bei 443nm verschwindet (Abb. 4.2), können diese Banden einander zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist auch konform mit Ergebnissen von Ozin /58/, der die stärkste 480-nm-Emission bei etwa 440-nm-Anregung beobachtet hat. Die Emission bei 465nm tritt unabhängig davon auf und wird der thermisch stabilen Dimer-Spezies mit der Absorptionsbande bei 410nm zugeordnet.

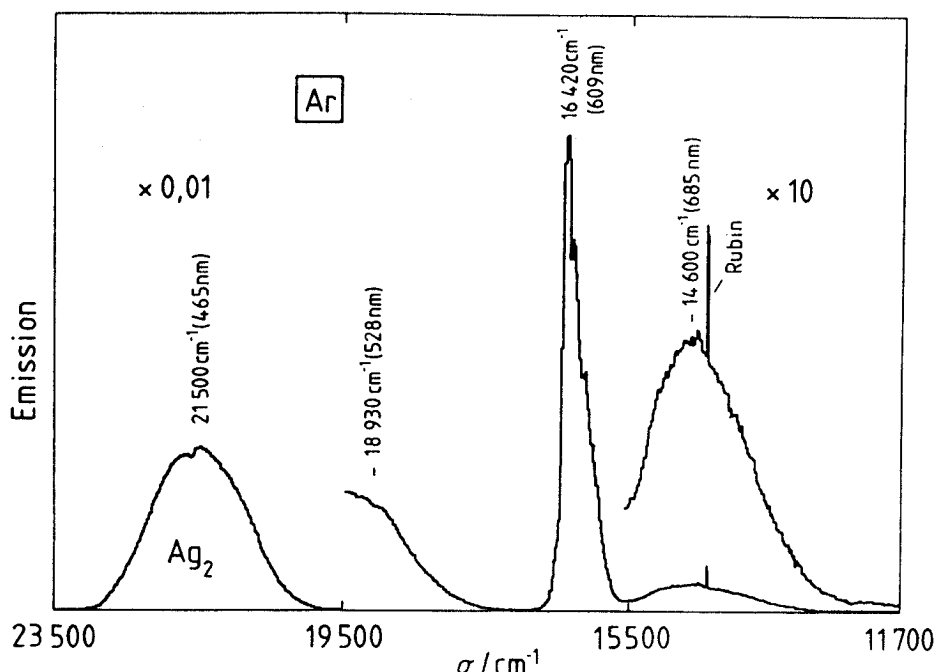


Abb. 4.10:

Emission einer Ag/Ar-Matrix nach Tempern bei 406-nm-Anregung.

Das Maximum der Dimerfluoreszenz liegt jetzt bei 465nm, da die 480-nm-Emission der thermisch instabilen $\text{Ag}_2^{443\text{nm}}$ -Spezies nicht mehr auftritt. Der leichte Einbruch in der Emission bei 462nm kann auf eine Reabsorption der Blaulumineszenz zurückgeführt werden (Kap. 4.3.1). Die Emissionen der höheren Cluster treten nach dem Tempern infolge von Aggregation stärker auf.

Die schmale Emissionsbande bei 609nm zeigt eine angedeutete Schwingungsfeinstruktur (Kap. 4.3.2).

Bei Anregung mit 406nm und 413nm tritt in getemperten Ar-Matrizen zusätzlich eine im Vergleich zur Ag_2 -Fluoreszenz um einen Faktor 10^{-2} schwächere aber scharfe Emission bei 422,3nm mit einer etwa 70cm^{-1} breiten Seitenbande auf (Abb. 4.11). Die Form dieser Emission läßt auf eine Null-Phonon-Emissionslinie mit angekoppeltem Phononenspektrum von Argon schließen. Eine zweite schwache Emission (421,1nm) stammt möglicherweise aus einem höheren Vibrationszustand derselben, bisher nicht identifizierten Spezies. Es könnte sich jedoch um eine Spezies handeln, die in getemperten Matrizen verstärkt auftritt und eine Absorptionsbande in diesem Wellenlängenbereich hat. Die anderen Linien (c, d in Abb. 4.11) sind Raman-Linien (Kap. 4.1.3.3, 4.2.3.2), die ihre absolute Lage mit der Laserwellenlänge verschieben, im Gegensatz zu den Emissionslinien.

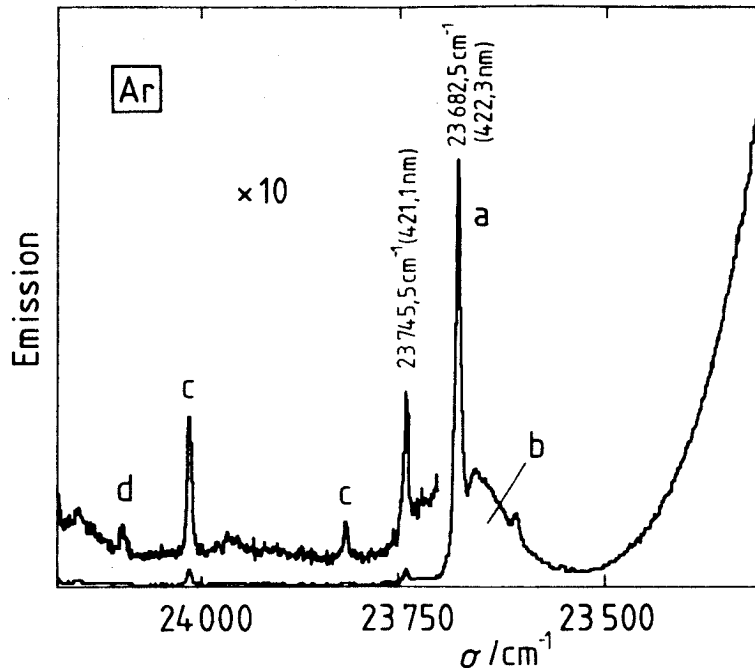


Abb. 4.11:

Laserinduziertes Fluoreszenzspektrum einer getemperten Ag/Ar-Matrix im Rayleigh-nahen Bereich bei resonanter Ag_2 -Anregung mit 413,13 nm ($24\,205\text{cm}^{-1}$). Es zeigt eine scharfe Emission (a) mit einer etwa 70cm^{-1} breiten Seitenbande (b), die der Phononenzustandsdichte der Wirtsmatrix ähnelt. Eine zweite schwächere Emission bei 421,1 nm stammt möglicherweise aus einem höheren Schwingungszustand derselben, noch nicht identifizierten Spezies.

Die Linien c sind Raman-Linien der Fundamental- und ersten Oberschwingung des Ag_2 -Moleküls (siehe Kap. 4.1.3).

Oberhalb von $23\,500\text{cm}^{-1}$ setzt die starke Dimerlumineszenz ein.

Die Linie d bei einer Stokes-Verschiebung von $(112\pm 2)\text{cm}^{-1}$ kann in Analogie zu Ag_3/Xe und Ag_3/Kr (Kap. 4.2.3) möglicherweise einer Trimer-Raman-Mode zugeordnet werden.

Die Fluoreszenz der Ag_2 -Spezies mit der kürzerwelligen Absorptionsbande in Ar-Matrizen konnte wegen des für Laseranregung ungünstigen Wellenlängenbereichs nicht identifiziert werden.

4.1.2.4 Neon-Matrizen

UV-Laseranregung einer frischen Ag/Ne-Matrizen führt zu dem in Abb. 4.12 dargestellten Fluoreszenzspektrum. Es zeigt eine starke Emission bei 365 nm, die bei höherer Auflösung Ansätze einer Schwingungsfeinstruktur aufweist (Abb. 4.13b). Die Fluoreszenz ist wegen der direkten Anregung der umstrittenen Spezies mit der 356-nm-Absorptionsbande diesem Aggregat zuzuordnen. Sie ist sehr stark, ver-

gleichbar der starken Blaulumineszenz bei 440nm. Letztgenannte Emission tritt auch bei Anregung im Bereich zwischen etwa 406nm und 435nm auf und wird daher dem Ag_2 -Einfangplatz mit dem niederenergetischen Absorptionsübergang (415nm) zugeordnet.

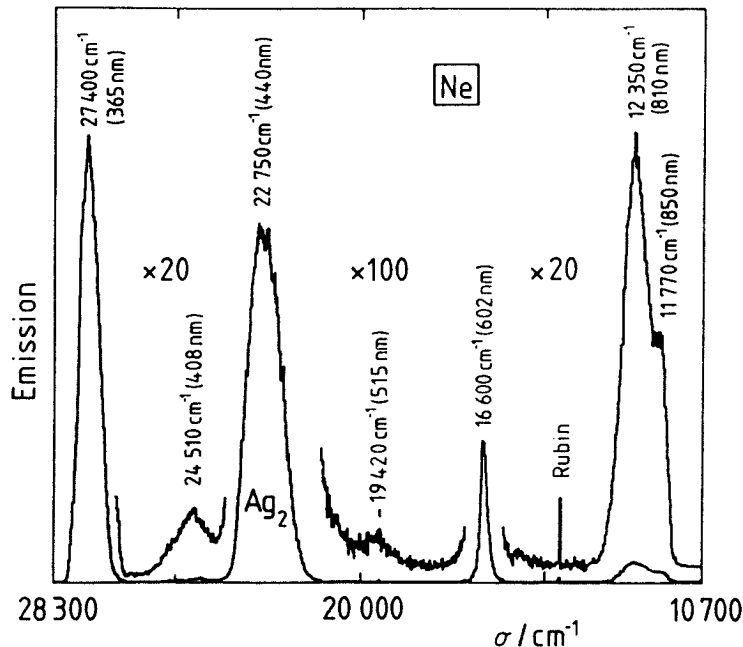


Abb. 4.12:

Emissionsspektrum einer Ag/Ne-Matrix bei resonanter Anregung (350nm) der $\text{Ag}_n^{356\text{nm}}$ -Spezies ($n=2$).

Die stärksten Banden sind eine UV-Emission bei 365nm und eine Blauemission bei 440nm die von $\text{Ag}_2^{415\text{nm}}$ stammt. Die anderen Emissionen sind anderen Clustern zuzuschreiben; die Emission im nahen IR ist aufgespalten, wahrscheinlich infolge unterschiedlicher Einbauplätze der zugehörigen Spezies.

Diese Blaulumineszenz zeigt ähnliche Anzeichen einer Schwingungsfeinstruktur bei Anregung mit 406nm (Abb. 4.13a). Die Ähnlichkeit der beiden Fluoreszenzbanden in Stärke und Form läßt eine Zuordnung auch der 356-nm-Absorptionsbande zu Ag_2 naheliegend erscheinen.

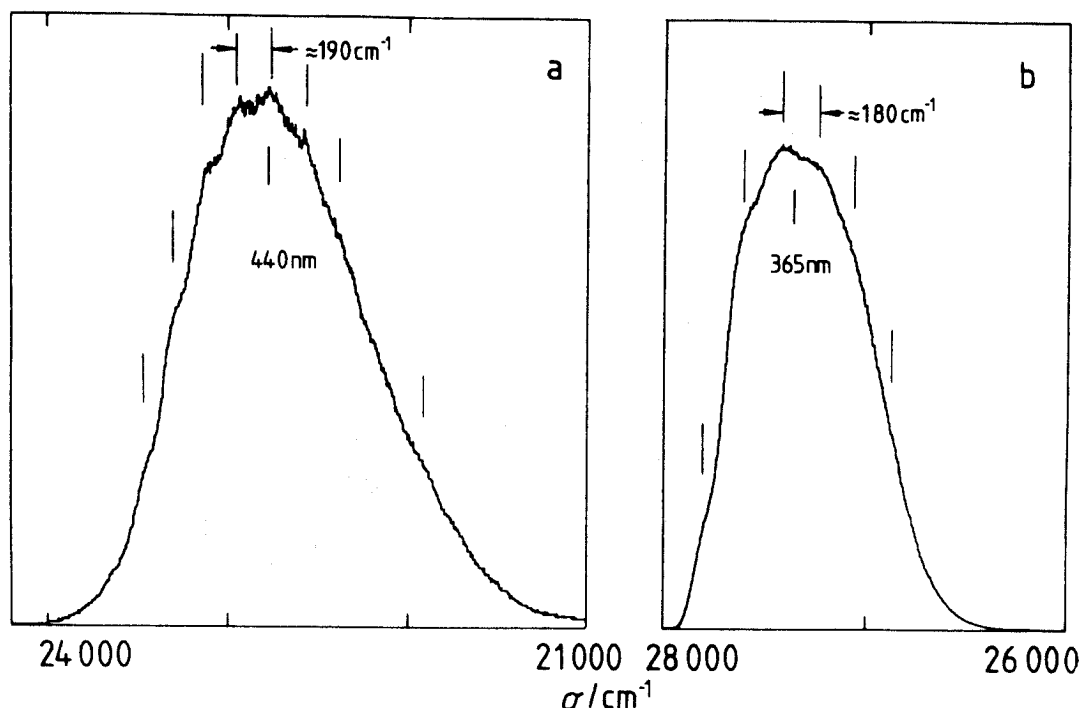


Abb. 4.13:

Vergleich der Emissionsbanden bei 440nm (Anregung 406nm) und bei 365nm (Anregung 356nm) in Ne-Matrizen bei einer Auflösung von $\pm 4\text{cm}^{-1}$.

Beide Banden zeigen eine angedeutete Schwingungsfineinstruktur. Die angegebenen Aufspaltungen werden durch Resonanz-Raman-Untersuchungen (Kap. 4.1.3) als Schwingungsprogression bestätigt.

Die Ähnlichkeit der Emissionen spricht für eine Zuordnung auch der 356-nm-Absorptionsbande zu Ag_2 .

Die Schwingungsfineinstruktur der Blaulumineszenz kann durch niedrigerenergetische Anregung mit dem Farbstofflaser aufgelöst werden. Dabei zeigt sich, daß die breite Emission Anteile einer „hot luminescence“ enthält, aus deren spektraler Verschiebung zur $v'=0 \rightarrow v''$ -Emission die Schwingungsaufspaltung des angeregten Zustands bestimmt werden kann. Abb. 4.14 zeigt bei einer Anregung mit 433,01nm eine Fluoreszenzprogression bis $v''=8$ im Abstand von etwa 190cm^{-1} . Die Aufspaltung entspricht innerhalb der Auflösung von $\pm 4\text{cm}^{-1}$ dem Abstand der Schwingungsniveaus von Ag_2 im Grundzustand.

Bei kürzerwelliger Anregung überlagert sich dieser Fluoreszenzprogression eine zweite (Abb. 4.14b). Dies ist zu erkennen an den zusätzlich erscheinenden höherenergetischen Anteilen in der Emission und dem Auffüllen der Emissionstäler. Bei fortgesetzt kürzerwelliger Anregung wird die Schwingungsseparation immer undeutlicher und die Fluoreszenz setzt immer kurzwelliger ein ($23\,000\text{cm}^{-1}$ in Abb. 4.14a, $24\,000\text{cm}^{-1}$ in Abb. 4.13a).

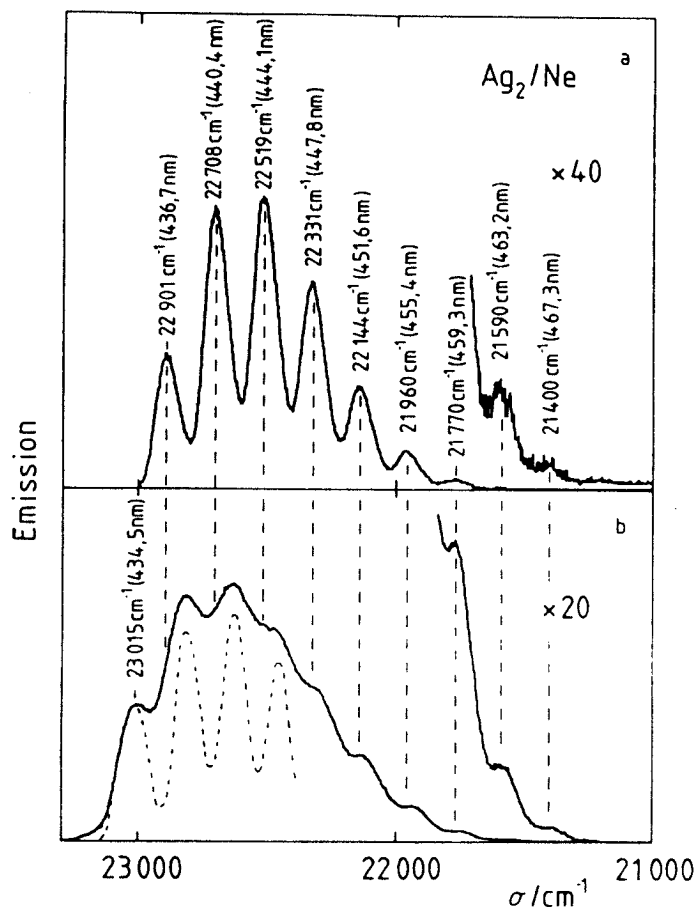


Abb. 4.14:

Schwingungsaufgelöste Silberdimerlumineszenz in einer Ne-Matrix, Laseranregungswellenlänge 433,01nm (a), 429,00nm (b).

- a) Die Separation der Linien beträgt etwa 190cm^{-1} mit leichter Anharmonizität.
- b) Die Emissionstäler sind aufgefüllt, und es tritt eine kurzwellige Linie zusätzlich auf (434,5nm). Auf der langwelligen Seite ist die Übereinstimmung mit den Linien aus Spektrum a gut, auf der kurzwelligen Seite wird eine Übereinstimmung durch eine zweite, um 115cm^{-1} verschobene Progression erlangt (strichlierte Linie). Die zweite Progression kann als „hot luminescence“ interpretiert werden.

Eine Erläuterung dafür ist, daß bei Anregung mit 433nm der Übergang in das Niveau $\Sigma_u^+(v'=0)$ erfolgt, mit anschließender Fluoreszenz in die $\Sigma_g^+(v'')$ -Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands von Ag_2 (Abb. 4.15).

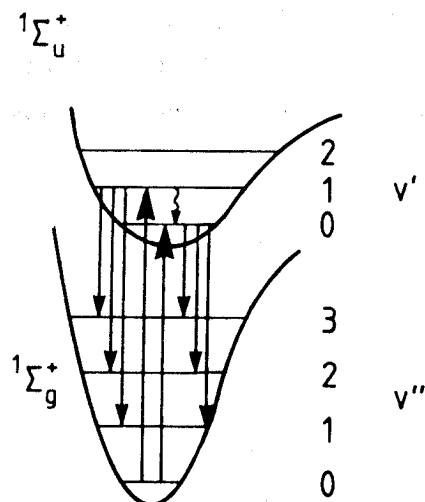


Abb. 4.15:

Schema zur Erklärung der Ag_2 -Emission aus Abb. 4.14 als eine Überlagerung zweier Fluoreszenzprogressionen.

Bei niederenergetischer Anregung gelangt man in den $v'=0$ -Zustand des angeregten $1\Sigma_u^+$ -Niveaus von dem eine Progression in die Niveaus $v''=1, 2, 3 \dots$ des elektronischen Grundzustands ausgeht. Bei höherenergetischer Anregung wird auch der Zustand $v'=1$ besetzt, von dem aus dann sowohl eine direkte Emission („hot luminescence“), als auch eine Relaxation in den Zustand $v'=0$ mit nachfolgender Emission auftreten kann.

Bei sukzessiv höherenergetischer Anregung gelangt man nacheinander in die höheren Vibrationszustände $v'=1, 2, 3 \dots$ des Σ_u^+ -Niveaus, sodaß sowohl eine Fluoreszenzprogression aus $v'=0$ (relaxiert), als auch aus höheren Schwingungszuständen auftritt („hot luminescence“). Diese Progressionen sind dann um die Schwingungsaufspaltung des elektronisch angeregten Zustands verschoben. Diese Aufspaltung ist verschieden vom Grundzustand, sodaß die Emissionslinien aus höheren Schwingungszuständen zwischen diejenigen für $v'=0$ fallen und diese überlagern. Die relative Verschiebung der ersten beiden Progressionen in Abb. 4.14 stellt mit etwa 115cm^{-1} eine nicht unerhebliche Abweichung von der Schwingungsaufspaltung des Zustands Σ_u^+ von Ag_2 in der Gasphase (ca. 155cm^{-1}) /56/ dar. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis auf ein matrixbedingtes flacheres Potential dieses antibindenden Zustands Σ_u^+ als in der Gasphase.

Jede der rund 100cm^{-1} breiten Einzellinien der Fluoreszenzprogression zeigt ebenfalls leichte Strukturen. Sie ist daher aus mehreren, schmalen Emissionslinien zusammengesetzt. Diese Strukturen sind in einem hochaufgelösten Spektrum, dargestellt in Abb. 4.16, zu erkennen. Es zeigt die beiden höchstenergetischen Emissionslinien bei Laseranregung mit $433,41\text{nm}$. Die Separation der Strukturen beträgt etwa 18cm^{-1} . Bei diesen Strukturen handelt es sich wahr-

scheinlich um Librationen dieses Silberdimers. Die Existenz mehrerer, sich spektroskopisch nur wenig unterscheidender Dimer-Einbauplätze kann jedoch aufgrund von Resonanz-Raman-Untersuchungen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden (Kap. 4.2.3.4).

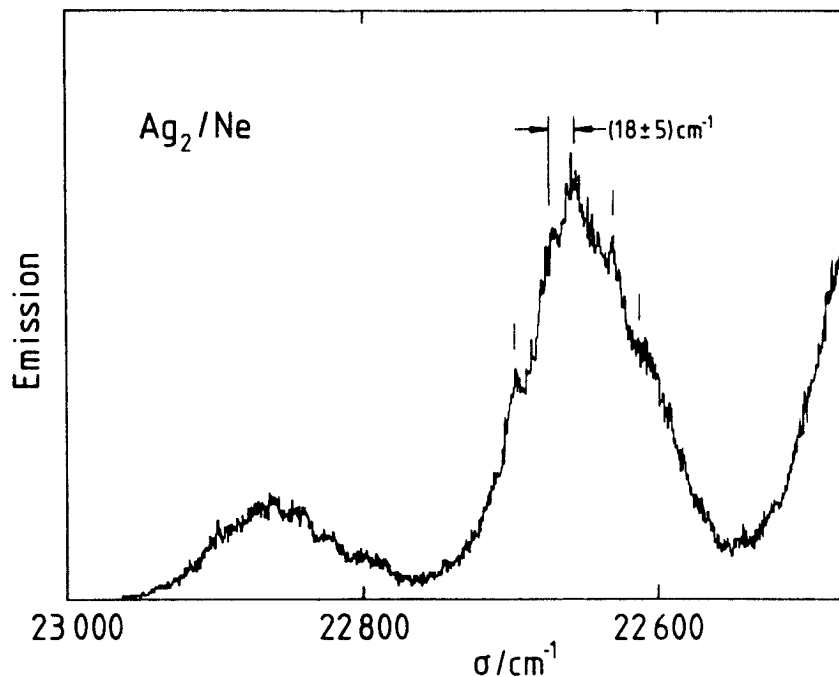


Abb. 4.16:

Hochaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von $\text{Ag}_2^{415\text{nm}}$ bei Anregung mit 433,41nm. Gezeigt sind die beiden höchstenergetischen Linien der Fluoreszenzprogression (s. Abb. 4.14a). Bei der stärkeren Linie sind Strukturen im Abstand von etwa 18cm^{-1} zu erkennen. Diese Strukturen können durch Librationsbewegungen des Ag_2 -Moleküls erklärt werden, jedoch können mehrere „trapping sites“ als Ursache für die angedeutete weitere Aufspaltung nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden (Kap. 4.2.3.4).

4.1.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie

Da die Schwingungsfrequenz von Ag_2 im Grundzustand aus Gasphasenmessungen bekannt ist /56/, erleichtert dies die Identifikation von Schwingungsmoden matrixisolierter Silberdimere. Die bisherigen Untersuchungen /44,45,60/ zeigen jedoch, daß nichtresonante Raman-Spektroskopie eine Vielzahl von Linien liefert, aus deren Erscheinen in Abhängigkeit von der Silberkonzentration allein sich nur in Ausnahmefällen eine eindeutige Zuordnung zu konkreten Clustergrößen ableiten läßt. Daher wurde in vorliegender Arbeit der Weg der Resonanz-Raman-Streuung beschritten, der die Möglichkeit der resonanten Verstärkung von Schwingungsmoden der zu untersuchenden Spezies bietet, in Gegenwart anderer Aggregate, für die die Resonanzbedingung nicht erfüllt ist. Da dazu Laserwellenlängen im Bereich der Absorptionsbanden Verwendung finden, kann eine Korrelation zwischen Schwingungsmoden und Absorptionsbanden getroffen werden.

Es ist jedoch bei silberhaltigen Matrizen kritisch mit Laserausgangsleistungen von üblicherweise einigen 100mW in Dimerabsorptionsbanden einzustrahlen, da dies zum Ausbleichen der Matrix, lokalem Tempern infolge Überwärmung oder sogar Abdampfen der Matrix am Ort des Laserflecks führen kann. Daher sind bei den nachstehend beschriebenen Resonanz-Raman-Untersuchungen relativ bescheidene Bestrahlungsstärken von $100\text{--}400\text{mW/cm}^2$ eines aufgeweiteten Laserstrahls verwendet worden. Dafür waren allerdings Integrationszeiten von mehreren Stunden pro Spektrum zur Erlangung eines angemessenen Signal-Rausch-Verhältnisses notwendig. Die Resonanz-Raman-Spektroskopie vermag über die internen Schwingungsmoden hinaus Aussagen über ihre Ankopplung an das umgebende Matrixgitter und über die Existenz verschiedener Einbauplätze der zu untersuchenden Spezies zu treffen.

In diesem Kapitel wird über Resonanz-Raman-Untersuchungen an sieben Dimerspezies in den vier Edelgasmatrizen berichtet. Neben den internen Ag_2 -Streckschwingungen werden externe lokalisierte und resonante Moden, sowie eine Ankopplung des Phononenspektrums des Edelgasgitters an interne und externe Moden von Silberdimeren erstmals beobachtet.

4.1.3.1 Xenon-Matrizen

Wie bei den Fluoreszenzmessungen sind bei den Resonanz-Raman-Untersuchungen an Dimeren ebenfalls die violetten Kr^+ -Laserlinien benutzt worden. Abb. 4.17 zeigt das resultierende Spektrum für eine Xe-Matrix bei 406-nm-Anregung nach einer Integrationszeit von 12h bei einer Bestrahlungsstärke von 100mW/cm^2 . Es dominieren zwei starke Raman-Linien bei $47,5\text{cm}^{-1}$ und 198cm^{-1} ($\pm 0,5\text{cm}^{-1}$).

Die zweite Harmonische (395cm^{-1}) der höherenergetischen sowie die zweite (95cm^{-1}) und dritte Harmonische (141cm^{-1}) der niederenergetischen Linie können identifiziert werden. Im Wellenzahlbereich zwischen 200cm^{-1} und 390cm^{-1} sowie zwischen 400cm^{-1} und 600cm^{-1} sind mehrere schwächere Linien zu sehen, die in Abb. 4.17 verstärkt ausgezeichnet sind. Sie liegen im Rahmen der zugrundeliegenden Auflösung ($\pm 2\text{cm}^{-1}$) um jeweils $47,5\text{cm}^{-1}$ gegenüber der vorherigen Linie verschoben und stellen somit Kombinationsschwingungen der beiden starken Moden bei 198cm^{-1} und $47,5\text{cm}^{-1}$ dar.

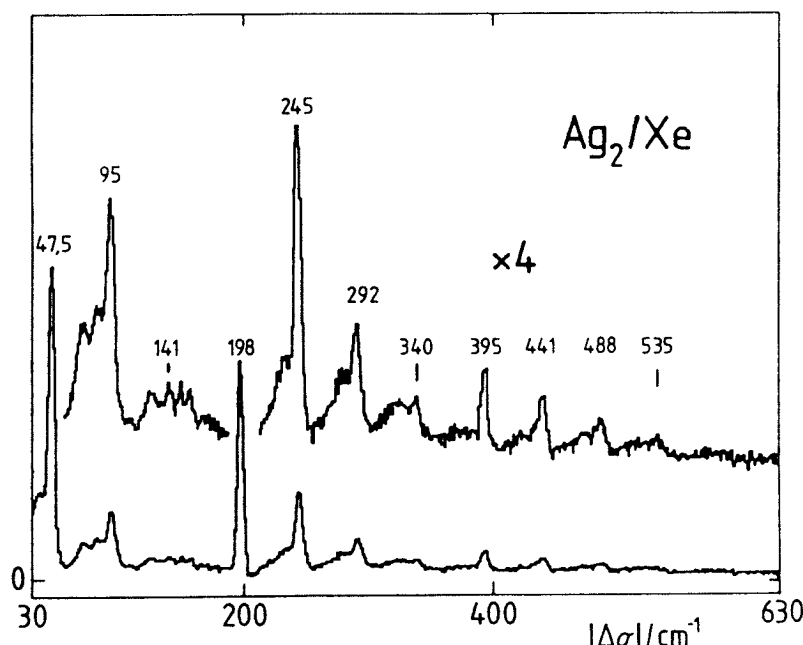


Abb. 4.17:

Resonanz-Raman-Spektrum von Ag_2/Xe

Laserwellenlänge $406,74\text{nm}$, Bestrahlungsstärke $100\text{mW}/\text{cm}^2$,

Silberkonzentration ca. 1%, Integrationszeit ca. 12h.

Die starke Raman-Mode bei 198cm^{-1} wird als Streckschwingung, die

Linie bei $47,5\text{cm}^{-1}$ als lokalisierte Mode von Ag_2 identifiziert.

Die weiteren Linien stellen Kombinations- oder Oberschwingungen dieser beiden Moden dar. Somit können die Lagen aller gekennzeichneten Linien

unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung und einer leichten

Anharmonizität in der Form

$$n \cdot 198\text{cm}^{-1} + m \cdot 47,5\text{cm}^{-1}; \quad n=0,1,2; \quad m=0,1,2,3$$

ausgedrückt werden. Nähere Beschreibung erfolgt im Text.

Sowohl aufgrund der Resonanzbedingung als auch im Vergleich mit Gasphasendaten ($192,4\text{cm}^{-1}$) /56/ kann die 198cm^{-1} -Linie als Ag_2 -Streckschwingung identifiziert werden. In Xenon tritt offensichtlich eine Verschiebung zu höherer Schwingungsenergie auf. Man kann sich vorstellen, daß benachbarte Xe-Atome einen Druck

in Richtung der Bindungsachse des Dimers ausüben. Dadurch könnte ein steilerer Potentialverlauf und eine höhere Schwingungsfrequenz des Dimers bewirkt werden. Weil andererseits zweiatomige Moleküle nur eine interne Schwingungsmoden besitzen und die niederenergetische Mode mit der Dimerstreckschwingung koppelt, muß es sich bei dieser um eine externe Ag_2 -Mode handeln. Sie liegt oberhalb des Phononenspektrums des reinen Xenongitters ($\sigma_{\max} = 43\text{cm}^{-1}$), ist also eine lokalisierte Mode des gestörten Xe-Kristalls.

Wegen des geringen Abstands zur Grenzwellenzahl des Phononenspektrums ist die Schwingung jedoch schwach lokalisiert, d. h. benachbarte Xe-Atome sind relativ stark in die Schwingung einbezogen /27/.

In Abb. 4.17 ist ferner zwischen 50cm^{-1} und 90cm^{-1} sowie bei den Kombinationsschwingungen oberhalb von 200cm^{-1} ein asymmetrischer Untergrund zu erkennen, der von der jeweils nächstniederenergetischen Linie gemessen, eine Breite von etwa 43cm^{-1} hat. Dies ist in Abb. 4.18 mit besserer Auflösung und Statistik wiedergegeben. Hier zeigen sich zwei Strukturen im Abstand von etwa 15cm^{-1} .

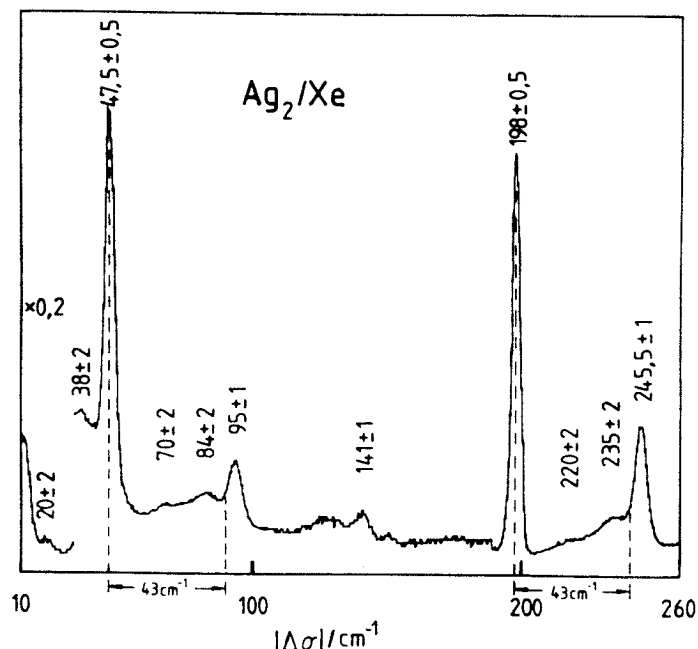


Abb. 4.18:

Resonanz-Raman-Spektrum von Ag_2/Xe mit besserer Auflösung und Statistik; Laserwellenlänge $406,74\text{nm}$.

Die schon in Abb. 4.17 erkennbaren asymmetrischen Seitenbanden zu den Moden bei $47,5\text{cm}^{-1}$ und 198cm^{-1} (sowie deren Kombinationen) zeigen bei einer Breite von etwa 43cm^{-1} zwei Strukturen im Abstand von etwa 15cm^{-1} . Diese Seitenbanden werden von der nächsten Ordnung der Ober- oder Kombinationsschwingung überlagert. Die Breite und Struktur der Banden entsprechen der der Phononenzustandsdichte des Xenongitters (Abb. 2.3). Die Seitenbanden stellen also Kombinationen von Ag_2 - und Gitterschwingungen dar. Nähere Beschreibung im Text.

Die Breite dieses Untergrunds, sowie Lage und Abstand der beiden Strukturen haben eine große Ähnlichkeit mit der Phononenzustandsdichte des reinen Xe-Gitters (Abb. 2.3). Das gesamte Xe-Phononenspektrum koppelt demnach an die lokalisierte bzw. interne Ag_2 -Mode und deren Kombinationen (Bei den schwachen Strukturen unterhalb von 43cm^{-1} kann es sich in Abb. 4.18 um das Phononenspektrum ohne Ankopplung handeln). Das Auftreten des Phononenspektrums in Raman-Streuung wird durch den Einbau der Silberdimere erst möglich. Während im idealen Kristall Photonen bei Prozessen erster Ordnung nur dann an Phononen ankoppeln können, wenn $k=0$ ist, wird diese k -Auswahlregel durch die Störung der Translationsinvarianz des Gitters aufgehoben und Photonen können mit Phononen für beliebiges k koppeln.

Raman-Untersuchungen sind auch mit 413-, 415- und 420-nm-Laserstrahlung durchgeführt worden. Die Resonanzverstärkung der Raman-Moden wird dabei immer schwächer. Bei Wellenlängen oberhalb von 420nm werden Kombinations- und Oberschwingungen nicht mehr beobachtet.

4.1.3.2 Krypton-Matrizen

Um den Einfluß des Matrixgases auf interne und externe Dimerschwingungen und damit die Wechselwirkung zwischen Dimer und Umgebung näher zu untersuchen, sind entsprechende Resonanz-Raman-Untersuchungen in den anderen Edelgasmatrizen durchgeführt worden. Das Resonanz-Raman-Spektrum von Silberdimeren in Kr-Matrizen bei 406-nm-Lasereinstrahlung ist in Abb. 4.19 dargestellt. Es unterscheidet sich vom Xe-Spektrum in unerwarteter Weise. Bei $T \leq 15\text{K}$ werden im Wellenzahlbereich der Ag_2 -Streckschwingung eine starke Linie bei $194,4\text{cm}^{-1}$ und eine schwächere Linie bei $203,1\text{cm}^{-1}$ gefunden. Unterhalb von 100cm^{-1} wird eine breite Bande mit Maximum bei 40cm^{-1} und eine scharfe Linie bei 57cm^{-1} beobachtet. Die breite Bande koppelt mit der 194-cm^{-1} -Linie zu einer Kombinationsschwingung bei 234cm^{-1} . Die scharfe Mode koppelt mit der Linie bei 203cm^{-1} zu einer Bande bei 260cm^{-1} . Desweiteren ist die zweite Harmonische bei 387cm^{-1} der starken 194-cm^{-1} -Linie zu erkennen.

Die Linie bei 194cm^{-1} ist offensichtlich die gleiche, die Schulze et al. /44,45,59/ in nichtresonanter Raman-Streuung beobachtet und Ag_2 zugeordnet haben. Die Linie bei 203cm^{-1} wurde von ihnen ebenfalls beobachtet, jedoch einem höheren Aggregat zugeschrieben. Aufgrund der Resonanzbedingung für Ag_2 bei Verwendung von 406-nm-Laserstrahlung muß es sich bei der 203-nm-Linie um die Streckschwingung von Silberdimeren auf einem anderen Einfangplatz der Kr-Matrix handeln. Die breite Bande bei 40cm^{-1} liegt innerhalb des Phononenspektrums von Krypton ($\sigma_{\text{max}} = 50\text{cm}^{-1}$) und ist somit eine resonante Mode. Dagegen liegt die 57-cm^{-1} -Linie oberhalb des Kr-Phononenspektrums, sodaß es sich um eine lokale Mode wie im

Fall von Ag_2/Xe handelt.

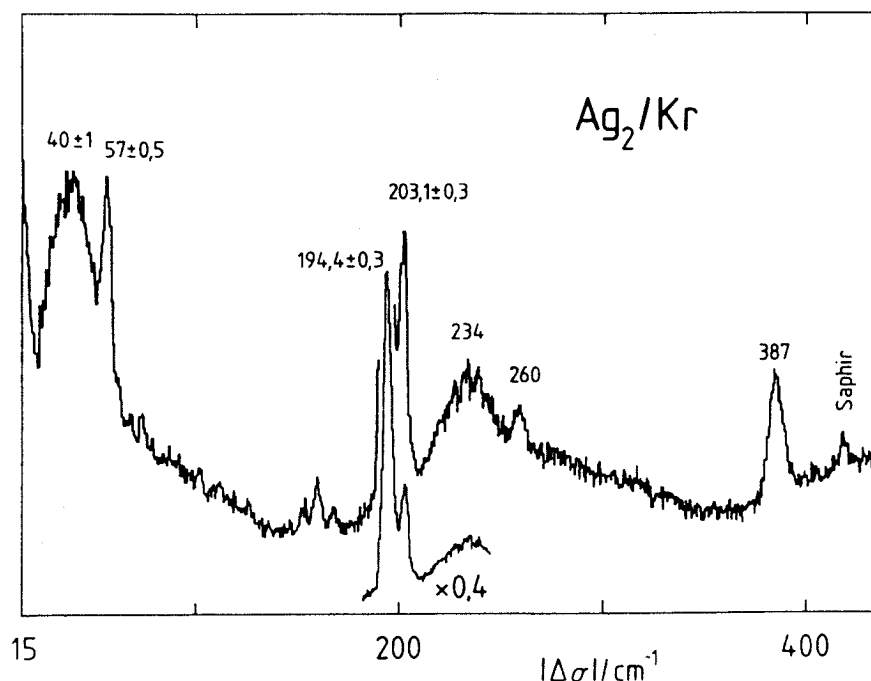


Abb. 4.19:

Resonanz-Raman-Spektrum von Ag_2/Kr

$\lambda_L = 406,74 \text{ nm}$, Integrationszeit ca 5h.

Im Bereich der Ag_2 -Streckschwingung wird eine starke Linie bei $194,4 \text{ cm}^{-1}$ und eine schwächere bei $203,1 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, die aufgrund der Resonanzbedingung Dimeren auf zwei unterschiedlichen Einbauplätzen in der Kr-Matrix zugeordnet werden.

Im unteren Wellenzahlbereich wird eine resonante Mode bei 40 cm^{-1} und eine lokale Mode bei 57 cm^{-1} identifiziert, die mit je einer der Ag_2 -Streckschwingungen koppelt ($234/260 \text{ cm}^{-1}$). Die koppelnden Moden gehören somit jeweils zum selben Dimer-Einbauplatz. Bei 387 cm^{-1} liegt die zweite Harmonische der stärkeren internen Dimerschwingung. Die Linie bei etwa 420 cm^{-1} ist die stärkste Raman-Linie des Saphirsubstrats.

Die Zugehörigkeit der Moden bei 40 cm^{-1} und 194 cm^{-1} zu dem einen und der Moden bei 57 cm^{-1} und 203 cm^{-1} zu dem anderen Dimereinbauplatz, läßt sich an ihrem Temperaturverhalten weiter verdeutlichen. Abb. 4.20 zeigt das Spektrum einer Kr-Matrix nach kurzem Tempern bei 50K. Die stärksten Raman-Linien sind nun die bei 57 cm^{-1} und 203 cm^{-1} . Ferner tritt ihre Kombination bei 260 cm^{-1} verstärkt auf. In gleichem Maße erscheinen die Banden des anderen Dimer-Einbauplatzes schwächer.

Die weiteren Raman-Linien zwischen 60cm^{-1} und 190cm^{-1} stammen von höheren Clustern, die während des Temperns durch thermisch angeregte Aggregation entstanden sind. Ihre konkrete Größe ist bisher nicht bekannt.

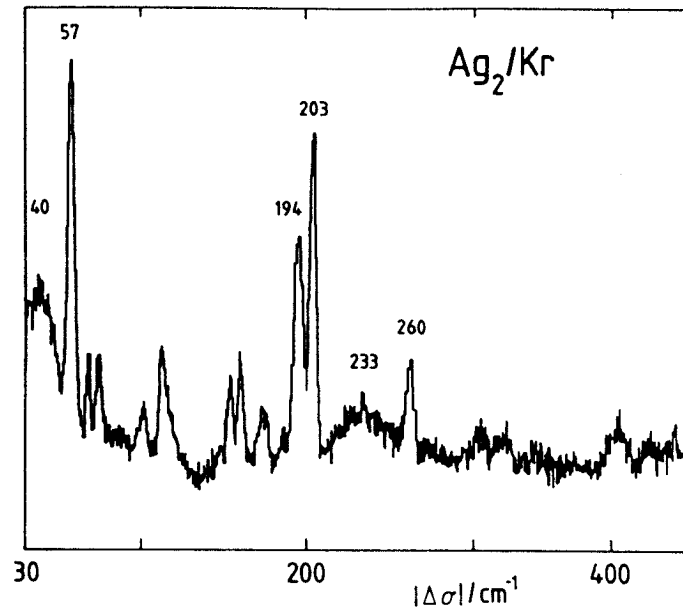


Abb. 4.20:

Resonanz-Raman-Spektrum einer getemperten Ag/Kr-Matrix

$\lambda_L = 406,74\text{nm}$, $E = 200\text{mW/cm}^2$, Integrationszeit ca. 8h.

Der Dimer-Einbauplatz mit der 203-cm^{-1} -Streckschwingung wird durch das Tempeln bevorzugt besetzt. Zusammen mit dieser Mode verstärkt sich auch die zugehörige lokale Mode bei 57cm^{-1} und deren Kombination bei 260cm^{-1} .

Die Moden des anderen Einbauplatzes werden entsprechend schwächer. Die Raman-Linien zwischen 60cm^{-1} und 190cm^{-1} werden höheren Aggregaten zugeordnet.

Da sich sowohl die Raman-Mode bei 203cm^{-1} als auch die 389-nm -Dimerabsorptionsbande beim Tempeln der Matrix verstärken, läßt sich eine Korrelation zwischen Raman- und Absorptionsbande treffen. Einen weiteren Hinweis für die Richtigkeit dieser Zuordnung liefert die Wellenlängenabhängigkeit des Resonanzverhaltens der Raman-Mode, die durch die Verwendung der anderen diskreten violetten Laserlinien tendenziös ermittelt wurde. Die Raman-Resonanz der 203cm^{-1} -Linie geht bei längerwelliger Einstrahlung stärker zurück als für den anderen Dimer-Einfangplatz. Dies ist wegen des größeren Abstands zum korrespondierenden Absorptionsmaximum zu erwarten. - Entsprechend lassen sich die Raman-Linie bei 194cm^{-1} und die Absorptionsbande bei 398nm korrelieren.

4.1.3.3 Argon-Matrizen

In Ar-Matrizen kann mit den violetten Laserlinien recht genau ins Absorptionsmaximum der starken Ag_2 -Bande bei 410nm eingestrahlt werden. Daher weist das Resonanz-Raman-Spektrum von Ag_2/Ar bei 406-nm-Laserstrahlung (Abb. 4.21) drei Ober- und Kombinationsschwingungen der als Dimerstreckschwingung identifizierten Mode bei $193,8\text{cm}^{-1}$ und der niederenergetischen Mode bei 45cm^{-1} auf. Da die maximale Wellenzahl des Argon-Phononenspektrums bei 66cm^{-1} liegt, ist dies eine resonante Mode. Oberhalb von 800cm^{-1} ist der Anstieg zur starken Dimerlumineszenz zu sehen.

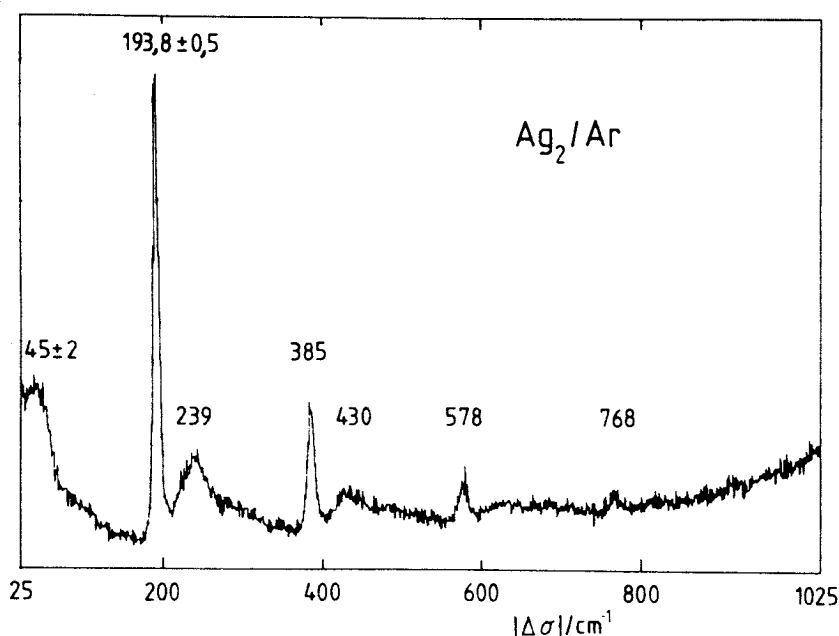


Abb. 4.21:

Resonanz-Raman-Spektrum von $\text{Ag}_2^{410\text{nm}}/\text{Ar}$

$\lambda_L = 406,74\text{nm}$, $E = 200\text{mW/cm}^2$, Integrationszeit ca. 3h.

Das Spektrum zeigt die fundamentale Ag_2 -Streckschwingung bei $193,8\text{cm}^{-1}$ sowie drei Oberwellen. Eine resonante Mode bei 45cm^{-1} koppelt mit der internen Dimerschwingung und deren Oberwellen.

Bei 413-nm-Anregung ist die Raman-Resonanz noch stärker, jedoch sind wegen der früher einsetzenden starken Fluoreszenz nicht so viele Oberwellen zu beobachten.

Infolge des Auftretens von nur einer Mode im Bereich der Ag_2 -Streckschwingung ist davon auszugehen, daß die Resonanzbedingung nur für einen Eingangplatz dimeren Silbers erfüllt ist. Da die Einstrahlung in die Absorptionsbande bei 410nm erfolgt, kann von einer Korrelation der Raman-Mode bei $193,8\text{cm}^{-1}$ mit dieser Absorptionsbande ausgegangen werden. Die 385-nm-Absorptionsbande scheint keinen Beitrag zu diesem Resonanz-Raman-Spektrum zu liefern,

es sei denn, die beiden Schwingungsmoden unterscheiden sich um weniger als 1cm^{-1} . Direkte Resonanz-Raman-Untersuchungen von $\text{Ag}_2^{385\text{nm}}$ konnten bisher aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. In Zukunft kann der Einsatzbereich des Farbstofflasers durch die Verwendung von Stilben 1 zu kürzeren Wellenlängen erweitert werden.

Zur Klärung der Zuordnung der umstrittenen 443-nm-Absorptionsbande in Ar-Matrizen ist Resonanz-Raman-Streuung an dieser Spezies gemessen worden. Als Lichtquelle ist der Farbstofflaser mit Stilben 3 benutzt worden. Das bei 445-nm-Anregung erhaltene Spektrum in Abb. 4.22 weist eine starke Raman-Linie bei $190,5\text{cm}^{-1}$ und ihre zweite Harmonische auf. Weitere Oberwellen werden von einer einsetzenden Fluoreszenz überlagert. Es sind weder lokale noch resonante Moden gefunden worden, jedoch zeigt das Spektrum eine schwache Ankopplung an die Gitterphononen von Argon.

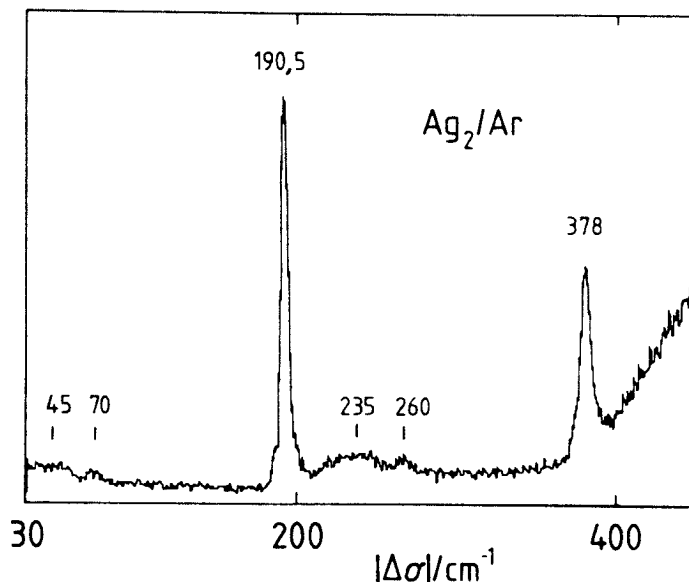


Abb. 4.22:

Resonanz-Raman-Spektrum der umstrittenen Spezies mit der Absorptionsbande bei 443nm in Ar-Matrizen.

$\lambda_L=445,00\text{nm}$, $E=200\text{mW/cm}^2$, Integrationszeit ca. 3h.

Das Spektrum zeigt eine starke Mode bei $190,5\text{cm}^{-1}$ und ihre zweite Harmonische auf der Flanke einer ansteigenden Fluoreszenz. Aufgrund der Lage der Schwingungsmode so nahe beim Ag_2 -Gasphasenwert ($192,4\text{cm}^{-1}$) kann diese Spezies als Ag_2 -Molekül identifiziert werden.

Lokale oder resonante Moden werden nicht beobachtet, jedoch zeigt sich eine schwache Ankopplung an das Ar-Phononenspektrum.

Die Fundamentalschwingung liegt nur 2cm^{-1} entfernt von der Dimerstreckschwingung in der Gasphase, jedoch zu niedriger Energie verschoben. Dies ist ein schwerwiegendes Indiz für die Zuordnung der zugehörigen Spezies zu Ag_2 , wie von Gruen und Bates vermutet /41/. Ag_3 -Raman-Linien wären im Bereich $110\text{--}120\text{cm}^{-1}$ zu erwarten gewesen /44,45,59–61/ (Kap. 4.2.3). Dieser Befund wird durch kürzlich durchgeführte ESR-Messungen an Ag/Ar-Matrizen von Lindsay /57/ bestätigt, der in Gegenwart einer starken Absorptionsbande bei 443nm kein Ag_3 -ESR-Signal beobachten konnte.

4.1.3.4 Neon-Matrizen

Zwecks Resonanz-Raman-Messungen von Silberdimeren in Neon ist ebenfalls die 406-nm -Laserlinie benutzt worden. Das Spektrum (Abb. 4.23) sieht dem von $\text{Ag}_2^{443\text{nm}}/\text{Ar}$ sehr ähnlich. Die Dimerstreckschwingung ist bei $194,5\text{cm}^{-1}$ ($\pm 0,5\text{cm}^{-1}$) gefunden worden, ihre zweite Harmonische bei 387cm^{-1} . Letztgenannte liegt auf der kurzwelligen Flanke der starken Fluoreszenz, die ihr Maximum bei 440nm hat (Kap. 4.1.2).

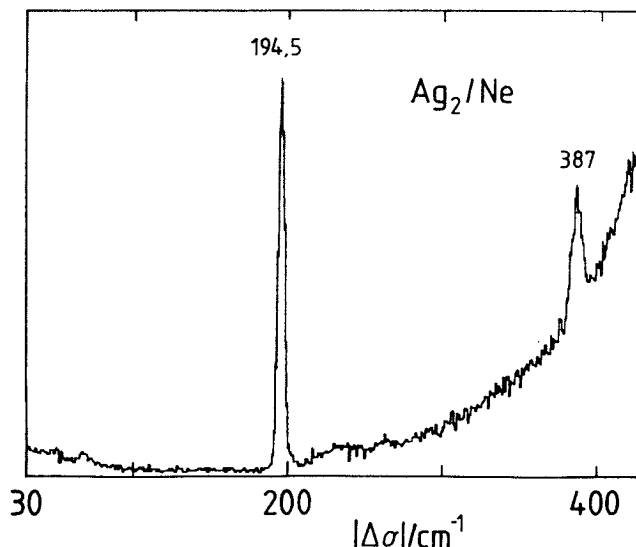


Abb. 4.23:

Resonanz-Raman-Spektrum von $\text{Ag}_2^{415\text{nm}}/\text{Ne}$

$\lambda_L = 406,74\text{nm}$, $E = 400\text{mW/cm}^2$, Integrationszeit 33min.

Es wird eine als Dimerstreckschwingung identifizierte Mode bei 194cm^{-1} beobachtet. Ihre zweite Harmonische bei 387cm^{-1} liegt wiederum auf der Flanke einer einsetzenden Fluoreszenz. Die Fundamentalschwingung wird bei Einstrahlung mit 406nm bei $(194,5 \pm 0,5)\text{cm}^{-1}$ gefunden. Bei Einstrahlung mit 415nm liegt sie bei $(193 \pm 0,5)\text{cm}^{-1}$. Dies kann ein Hinweis auf mehrere Einbauplätze sein. (Wegen der geringen Verschiebung von $1,5\text{cm}^{-1}$ ist ein systematischer Meßfehler jedoch nicht mit Sicherheit auszuschließen).

Darüberhinaus ist nur eine angedeutete Ankopplung an das Ne-Phononenspektrum zu erkennen. Bei Anregung mit 413nm oder 415nm kann wegen der Überlagerung mit der starken Fluoreszenz nur noch die Dimerfundamentalschwingung beobachtet werden. Es wird jedoch eine schrittweise Verschiebung der Raman-Linie nach $(193 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Es kann sich dabei um die selektive Detektion mehrerer eng beieinanderliegender Schwingungen handeln. Diese Möglichkeit bedingt die Existenz weiterer, bisher unbekannter Einfangplätze von Ag_2 , da die Absorption von $\text{Ag}_2^{382\text{nm}}$ schwach und spektral zu weit von der Laseremission entfernt ist, um zu diesem Resonanz-Raman-Spektrum wesentlich beizutragen. Obwohl dieses Ergebnis reproduzierbar ist, kann wegen der geringen Verschiebung der Raman-Linie bei geänderter Laserwellenlänge ein systematischer Meßfehler nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. – Wie im Fall der 385-nm-Absorptionsbande in Argon konnten auch an der Dimerspezies mit der 382-nm-Bande in Neon keine Resonanz-Raman-Messungen durchgeführt werden.

Die Messungen laserinduzierter Fluoreszenz der umstrittenen Spezies mit der 356-nm-Absorptionsbande in Neon erbrachten keine Anhaltspunkte für Photosensibilität. Da für diesen Wellenlängenbereich diskrete Laserlinien zur Verfügung standen, waren die Voraussetzungen für Resonanz-Raman-Spektroskopie an dieser Spezies gegeben.

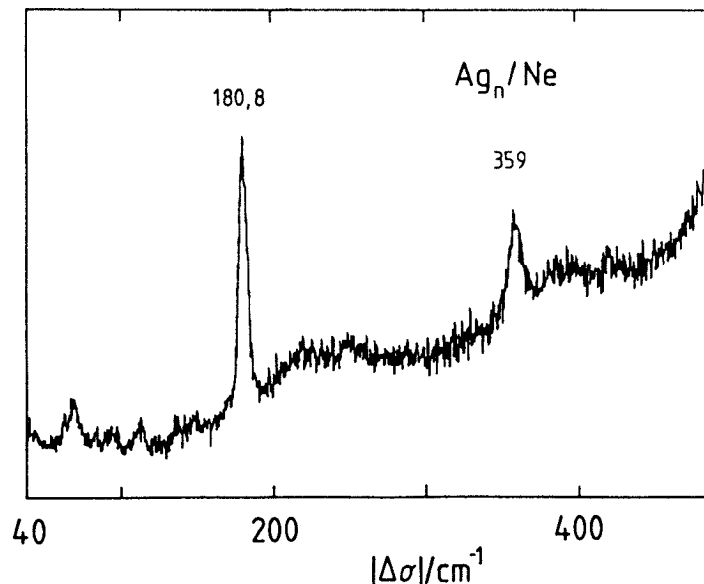


Abb. 4.24:

Resonanz-Raman-Spektrum der umstrittenen Spezies mit der 356-nm-Absorptionsbande in Ne-Matrizen.

$\lambda_L = 350,74 \text{ nm}$, Integrationszeit 45min.

Die beobachtete Fundamentalschwingung dieser Spezies liegt bei $180,8 \text{ cm}^{-1}$.

Es wird ferner die erste Oberwelle sowie eine leichte Ankopplung an das Ne-Phononenspektrum beobachtet.

Nähere Beschreibung im Text.

In Abb. 4.24 ist das Resonanz-Raman-Spektrum dieser Spezies bei Verwendung der 350-nm-Laserlinie dargestellt. Es zeigt eine Fundamentalschwingung bei $180,8\text{cm}^{-1}$, eine Oberwelle, die angedeutete Ankopplung an das Ne-Phononen-spektrum sowie den Anstieg zu der starken Fluoreszenz (365nm). Dieses Spektrum hat eine große Ähnlichkeit mit den Resonanz-Raman-Spektren von $\text{Ag}_2^{443\text{nm}}/\text{Ar}$ und $\text{Ag}_2^{415\text{nm}}/\text{Ne}$. Auch die Stärke und Form der dieser Spezies zugehörigen Fluoreszenz gab einen Hinweis für die mögliche Zuordnung zu Ag_2 , wie bereits von Gruen und Bates vermutet /41/. Sollte es sich bei dieser Spezies um Ag_2 handeln, so wäre die Mode bei 180cm^{-1} eine um 12cm^{-1} zu niedriger Wellenzahl verschobene Schwingung. Die Matrixverschiebung ist vergleichbar mit der der 203-cm^{-1} -Linie in Krypton, jedoch in entgegengesetzter Richtung. Es könnte also ein schwächer als in der Gasphase gebundenes Dimer darstellen. Diese schwächere Bindung ist vorstellbar infolge eines seitlichen Drucks der Neonatome auf die Ag-Ag-Bindung. Obwohl nicht mit letzter Sicherheit bewiesen, ist diese Spezies vermutlich ein Ag_2 -Molekül auf einem besonderen Einbauplatz der Neon-Wirtsmatrix.

Sämtliche Ag_2 -Raman-Moden sind in Tabelle 4.3 in Korrelation mit Absorptions- und Emissionsbanden zusammengestellt.

Tabelle 4.3:

Spektroskopische Daten von Ag_2 -Molekülen isoliert in Edelgasmatrizen

Matrixgas	Xe	Kr		Ar			Ne			Gasphase
Absorptionsbande λ/nm	393	389	398	385	410	443	(356)	382	415	435
Streckschwingung ^{a)} $\Delta\sigma/\text{cm}^{-1}$	198	203,1	194,4		193,8	190,5	(180,8)		194	192,4
lokale Mode ^{a)} $\Delta\sigma/\text{cm}^{-1}$	47,5	57								
resonante Mode $\Delta\sigma/\text{cm}^{-1}$			40		45					
Fluoreszenzbande λ/nm	480	454	505		465	480	(365)		440	

a) spektrale Auflösung $\pm 0,5\text{cm}^{-1}$

4.1.4 Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang

In Xe-Matrizen wird nur eine Dimer-Absorptionsbande, Fluoreszenzbande und interne Raman-Mode beobachtet. Insbesondere die Schärfe der Raman-Linien deuten auf nur einen, wohldefinierten Einbauplatz von Ag_2 in Xe-Matrizen hin.

Die starke lokalisierte Mode von Ag_2 , die Matrixverschiebung der internen Mode von etwa 6cm^{-1} und die Ankopplung der internen und externen Moden sowie deren Ober- und Kombinationsschwingungen an das Xe-Phononenspektrum zeugen von einer relativ starken Cluster-Wirt-Wechselwirkung, die für das große, leichter zu polarisierende Xe-Atom zu erwarten ist /63/.

In Kr-Matrizen sind durch Resonanz-Raman-Untersuchungen zwei spektroskopisch unterschiedliche Dimer-Einbauplätze nachgewiesen worden. Diese zeigen sich auch deutlich in den Emissions- und andeutungsweise in den Absorptionsspektren.

Die Raman-Moden der internen Dimerschwingung unterscheiden sich um etwa 9cm^{-1} in ihrer Lage. Die Matrixverschiebung der höherenergetischen internen Mode beträgt mehr als 10cm^{-1} zur Gasphase. Es ist möglich, daß es sich bei diesem Einbauplatz um den gleichen wie in Xe-Matrizen handelt, da durch die größere Enge im Kr-Gitter das Silberdimer stärker gedrückt wird und sich damit eine höhere Schwingungsfrequenz und größere Wechselwirkung ergeben kann.

Interessanterweise ist es die Spezies mit der höherenergetischen Absorptionsbande, die sowohl die höherenergetische Emissionsbande, als auch interne und externe Schwingungsmode zeigt.

In Ar-Matrizen ist die Separation der Ag_2 -Absorptionsbanden bei 385nm und 410nm deutlicher zu sehen. Der erstgenannte Einbauplatz wird bei höheren Matrixtemperaturen bevorzugt besetzt. Das Dimer ist an diesem Platz instabil, da es photosensibel ist. Diese Eigenschaft könnte zu Schwierigkeiten bei Resonanz-Raman-Untersuchungen mit geeigneter Wellenlänge führen.

Für $\text{Ag}_2^{410\text{nm}}$ ist eine Dimerstreckschwingung bei $193,8\text{cm}^{-1}$ und eine resonante Mode bei 45cm^{-1} gefunden worden.

Die $\text{Ag}_2^{443\text{nm}}$ -Spezies in Argon ist ein besonderes Dimer. Es ist das einzige bisher eindeutig identifizierte Ag_2 -Molekül in Edelgasmatrizen mit einer gegenüber der Gasphase rotverschobenen niederenergetischen Absorptionsbande. Es zeigt außerdem eine leicht niedrigerenergetische Schwingungsmode als in der Gasphase, was auf eine leicht verringerte Bindungsstärke hindeutet. Dieses Dimer ist thermisch instabil. Es ist denkbar, daß es bei höheren Temperaturen durch Reorientierung eine stabilere Lage einnehmen kann.

Die Interpretation als Dimer mit leicht verringerter Bindungsstärke ist konform mit SCF-X α -SW-Rechnungen /59/ für zwei verschiedene Bindungslängen von Ag_2 .

Für eine Gleichgewichtsbindungslänge von 284pm ergibt sich der $\Sigma_u \leftarrow \Sigma_g$ -Übergang bei $22\,000\text{cm}^{-1}$ (455nm) und eine Schwingungsmode bei 187cm^{-1} . Diese Werte

kommen den experimentellen Daten für diese Ag_2 -Spezies recht nahe. Für eine Bindungslänge von 247pm wird dagegen nämlicher Übergang bei $25\,700\text{cm}^{-1}$ (389nm) berechnet. Dies ist ein Wert, der experimentell Ag_2/Kr entspricht.

Die schon erwähnten MCD-Messungen an dieser Spezies /48/ ergaben kein Signal unter der Absorptionsbande bei 443nm, wie für einen Übergang $\Sigma_u \leftarrow \Sigma_g$ eines Dimers zu erwarten ist. Jedoch wird unter der Absorptionsbande des nächst höheren Übergangs bei 244nm ein temperaturabhängiges MCD-Signal beobachtet, aufgrund dessen auf ein paramagnetisches Ag_3 -Molekül geschlossen wurde. Da nun die Resonanz-Raman-Daten für eine Zuordnung zu Ag_2 sprechen, möchte ich darlegen, daß auch die MCD-Messungen an diesem höheren Zustand nicht im Widerspruch zu dieser Zuordnung stehen. Zur Beschreibung des magneto-zirkularen Dichroismus möchte ich folgendes Energieniveauschema heranziehen /48/.

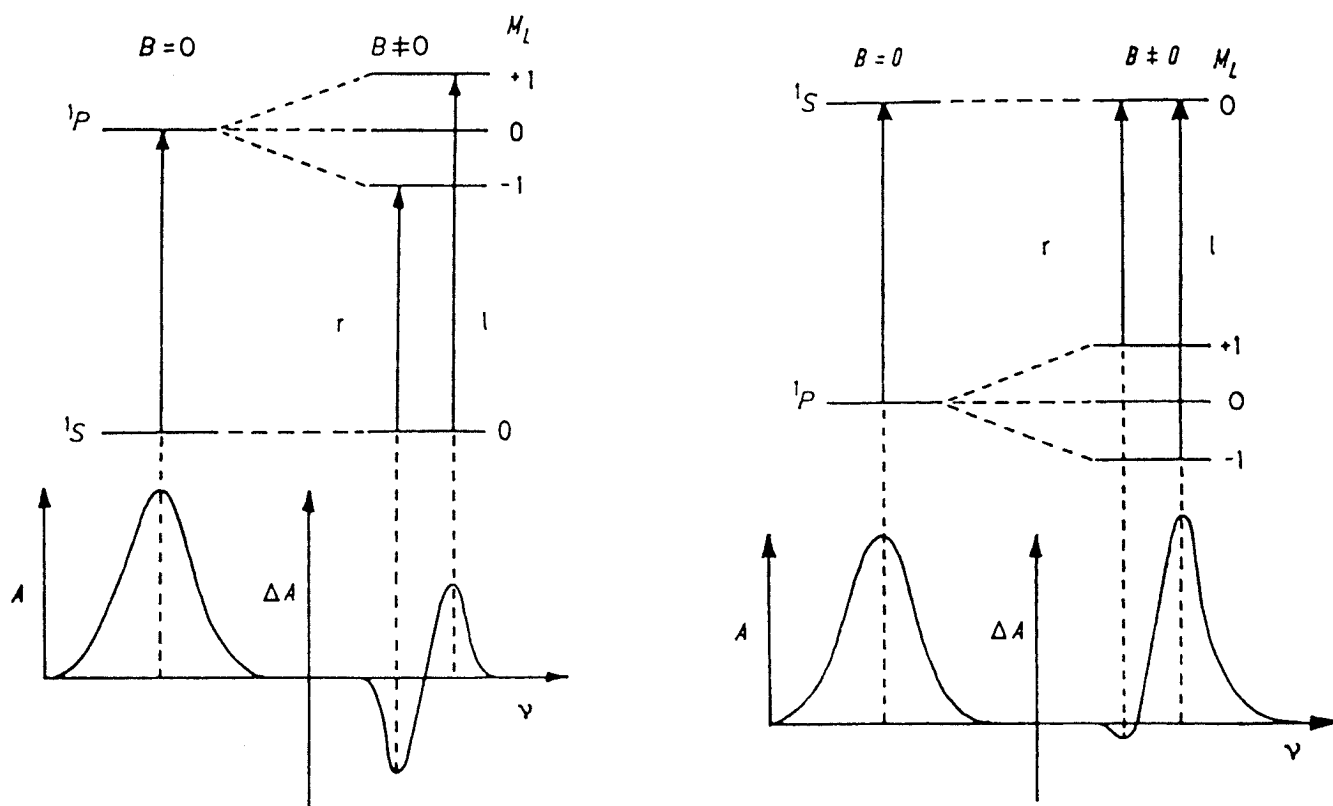


Abb. 4.25:

a: Diagramm zur Erklärung des Ursprungs des Faraday-A-Terms

b: Diagramm zur Erklärung des Ursprungs des Faraday-C-Terms

(Nach Ref. /48/).

In Abb. 4.25a wird ein atomarer Übergang $1P \leftarrow 1S$ angenommen. In Abwesenheit eines Magnetfelds erscheint dieser Übergang als einzelne Linie oder Bande in Absorption. In Gegenwart eines Magnetfelds wird die dreifache Entartung des angeregten Zustands aufgehoben, und Übergänge zu Zuständen mit $M_L = -1$ bzw.

$M_L = +1$ sind erlaubt für rechts- bzw. linkszirkular polarisiertes Licht, wenn Magnetfeldrichtung und Ausbreitungsrichtung des Lichts übereinstimmen. Wird die differentielle Absorption $\Delta A = A_L - A_R$ (l: links-zirkular, r: rechts-zirkular) gegen die Frequenz aufgetragen, ergibt sich ein Verlauf, wie in Abb. 4.25a (sog. Faraday-A-Term).

Bei einem $^1S \leftarrow ^1P$ Übergang (Abb. 4.25b) führt ein Magnetfeld wiederum zur Aufhebung der Entartung des P-Zustands. Der Zustand mit $M_L = -1$ wird bei tiefen Temperaturen aufgrund der Boltzmann-Verteilung jedoch stärker besetzt, sodaß die beiden Hälften der Kurve ΔA ungleich werden. Die Beobachtung einer solchen Bande (Faraday-C-Term) gilt als eindeutiger Hinweis auf eine Grundzustandsentartung der absorbierenden Spezies.

Abb. 4.26 zeigt das MCD- und Absorptionsspektrum aus Ref. /48/. Am auffälligsten ist die Temperaturabhängigkeit von ΔA bei etwa 246nm, im Gegensatz zum Bereich zwischen 254 und 270nm. Diese Temperaturabhängigkeit hat, wie von Grinter et al. /48/ festgestellt, keine reine C-Term-Form. Dies wird durch den Beitrag eines temperaturabhängigen Untergrundsignals erklärt. Berücksichtigt man dies in angemessener Weise, so wird die Kurve einem A-Term ähnlich, entsprechend den Banden bei 254nm und 270nm. Für diese Banden steht jedoch außer Zweifel, daß es sich um $\Pi_U \leftarrow \Sigma_g$ -Übergänge von Ag_2 handelt.

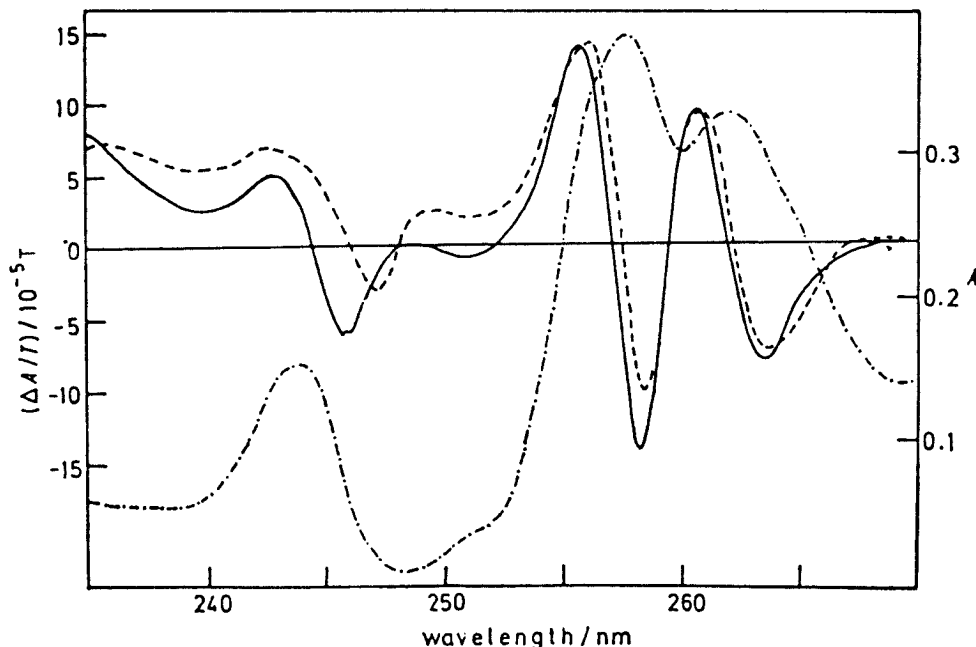


Abb. 4.26:

Absorptions- und MCD-Spektren einer Ag/Ar-Matrix.

Absorptionsspektrum bei 10K (·-·-·-·-), MCD-Spektrum bei 10K (—) und bei 20K (-----) (Nach Ref. /48/).

In Ne-Matrizen konnte für das Dimer mit der Absorptionsbande bei 415nm eine Schwingungsprogression in Emission angeregt werden, deren Separation der Schwingungsaufspaltung von Ag_2 im Grundzustand entspricht. Zieht man Parallelen zu den bei Dimer-Anregung in anderen Edelgasmatrizen auftretenden starken Emissionen, so kann davon ausgegangen werden, daß es sich auch dort um Dimer-Emissionen handelt, und nicht um Atomfluoreszenz nach Photodissoziation /36,42,58/. Die bei langwelliger Dimer-Anregung deutlich separierte Schwingungsaufspaltung der Fluoreszenz wird durch das Einsetzen von „hot luminescence“ bei fortschreitend kürzerwelliger Anregung immer undeutlicher. Aufgrund der spektralen Verschiebung der Progressionen zueinander läßt sich die Schwingungsaufspaltung des elektronisch angeregten Zustands bestimmen. Die schwingungsaufgelöste Fluoreszenz zeugt von einer vergleichsweise geringen Gast-Wirt-Wechselwirkung in Ne-Matrizen. Entsprechend ist bei Flankenanregung (360 nm) der 356-nm-Spezies in Neon eine vollständige Schwingungsauflösung der Emission zu erwarten, da sie schon bei 356-nm-Anregung eine Feinstruktur zeigt. Aufgrund des Auftretens der 356-nm-Absorptionsbande zusammen mit $\text{Ag}_2^{415\text{nm}}$, der starken, ähnlich strukturierten Fluoreszenz und der ähnlichen Resonanz-Raman-Spektren vermute ich, daß es sich um ein Dimer auf einem speziellen Matrixeinbauplatz handelt. Im Gegensatz zu $\text{Ag}_2^{443\text{nm}}/\text{Ar}$ weist dieses Dimer jedoch eine große Blauverschiebung in Absorption bei deutlich erniedrigter Schwingungsfrequenz auf. – Die Resonanz-Raman-Untersuchungen am Dimer mit der 415-nm-Absorptionsbande in Neon zeigen eine Linienverschiebung mit der Anregungswellenlänge. Dies kann ein Hinweis auf mehrere, sich spektroskopisch nur wenig unterscheidende Einbauplätze sein. – In hochaufgelösten Fluoreszenzspektren dieser Spezies werden Strukturen innerhalb einer vibronischen Emissionsbande beobachtet, die eher auf Librationen als auf die eben erwähnten unterschiedlichen Einbauplätze des Dimers zurückgeführt werden können. Ob auch in den anderen Edelgasmatrizen eine Schwingungsaufspaltung der Ag_2 -Lumineszenz bei Einstrahlung in die langwellige Flanke einer Absorptionsbande erlangt werden kann, ist infolge der stärkeren Wechselwirkung zweifelhaft.

Aufgrund der nun vorliegenden Resonanz-Raman-Daten von Silberdimeren kann man Überlegungen hinsichtlich des konkreten Einfangplatzes anstellen. Im fcc-Edelgaskristall liegen Inversionszentren am Ort jedes Atoms sowie in der Mitte zwischen zwei Atomen. Das Dimer hat ebenfalls ein Inversionszentrum in der Mitte zwischen den Atomen. Fällt nun das Inversionszentrum des Kristalls mit dem des Dimers zusammen, so können im Kristallverband die Symmetrien $\frac{4}{m}mm$ (D_{4h}), mmm (D_{2h}), $\bar{3}m$ (D_{3d}), $\frac{2}{m}$ oder $\bar{1}$ vorliegen, je nachdem ob das Molekül in $[001]$ -, $[011]$ - oder $[111]$ -Richtung liegt (Abb. 4.27), daraus verdreht ist aber noch in derselben Ebene liegt oder keines von beidem.

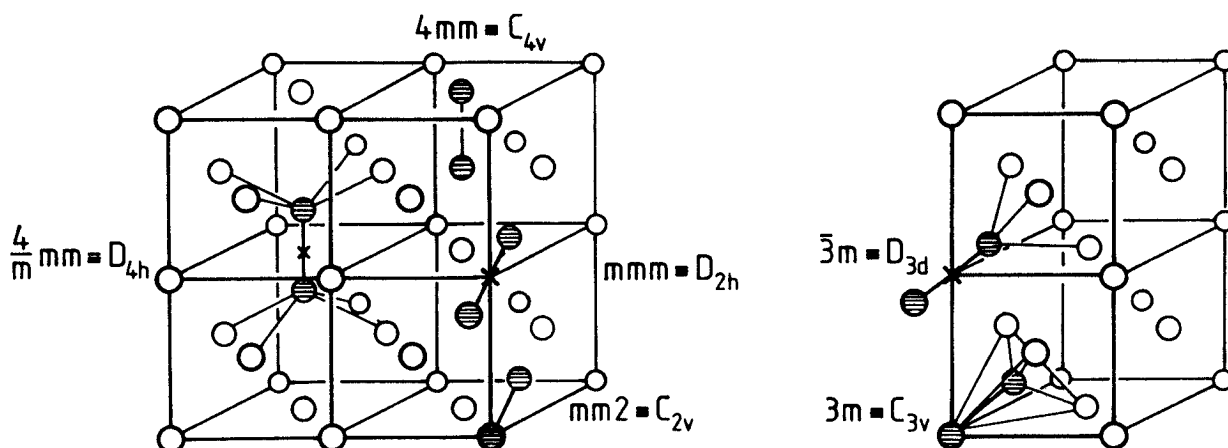


Abb. 4.27:

Symmetrien möglicher Ag_2 -Einbauplätze im fcc-Gitter einer Edelgasmatrix.

Für diese Symmetrien sind die beobachteten Schwingungsmoden aufgrund der Regel der wechselseitigen Ausschließung nicht IR-aktiv.

Fallen andererseits die Inversionszentren von Kristall und Molekül nicht zusammen, so können die Symmetrien $4mm$ (C_{4v}), $mm2$ (C_{2v}) oder $3m$ (C_{3v}) für die genannten Richtungen auftreten. Abweichungen von den Richtungen führen auf die Symmetrien m oder 1 . Bei allen diesen Symmetrien sind totalsymmetrische Schwingungsmoden auch IR-aktiv. Insbesondere sind für die Symmetrie m die T_x - und T_y -Moden, für die anderen Symmetrien die T_z -Mode, bei der das Dimer translatorisch in Richtung der internen Bindungsachse schwingt, totalsymmetrisch und daher auch in Resonanz-Raman-Streuung stark zu erwarten.

Es ließe sich also der Fall des übereinstimmenden Inversionszentrums ausschließen, wenn es gelänge, beobachtete Moden in IR-Absorptionsuntersuchungen nachzuweisen.

Da in einigen Resonanz-Raman-Spektren in Ar- und Ne-Matrizen keine lokalisierten oder resonanten externen Moden beobachtet werden, könnte dies andererseits ein Hinweis für das Vorliegen einer Inversionssymmetrie sein.

4.2 Silbertrimere

Aufgrund fehlender Gasphasendaten ist die Identifikation von Silbertrimeren in Absorptions-, wie auch Emissions- und Raman-Untersuchungen mit höherer Unsicherheit verbunden als bei Dimeren. Für eine sichere Charakterisierung bedarf es daher mehrerer übereinstimmender Kriterien für die verschiedenen Edelgasmatrizen aus unterschiedlichen Untersuchungsmethoden und Abhängigkeiten.

Im nachfolgenden Kapitel über Absorptionsuntersuchungen werden sowohl für Xe-Matrizen, als auch für Kr-Matrizen drei spektroskopisch unterschiedliche, jedoch ineinander überführbare Ag_3 -Spezies nachgewiesen. Im darauffolgenden Kapitel werden erstmals Fluoreszenzbanden von Silbertrimeren nachgewiesen und mit Absorptionsbanden korreliert. Anschließend werden die Ergebnisse von ebenfalls erstmals durchgeführten Resonanz-Raman-Untersuchungen unter Verwendung einer Zweistrahltechnik zur Konzentrationsstabilisierung der photosensiblen Trimere erläutert.

4.2.1 Absorptionsspektroskopie

4.2.1.1 Xenon-Matrizen

Die in der Literatur aufgrund von konzentrationsabhängigen Messungen Ag_3 zugeordnete niederenergetische Absorptionsbande bei 442nm in Xe-Matrizen verhält sich photosensibel bei direkter Anregung /40/, d. h. sie verschwindet bei Einstrahlung in die Absorptionsbande unter Bildung einer neuen Bande bei 475nm. Diese Photosensibilität, begleitet von der reversiblen Ausbildung neuer Absorptionsbanden, ist auch für Kr-Matrizen beobachtet und von Ozin et al. /40/ als Photoisomerisationsprozeß gedeutet worden.

Wie aus Abb. 4.28a ersichtlich, tritt in frischen Xe-Matrizen ein Satellit bei 425nm auf, der in der Literatur auch Ag_3 zugeordnet wird. Bei Laseranregung im Absorptionsbereich dieser Bande zeigt sich ein ähnliches, photosensibles Verhalten unter Ausbildung derselben 475-nm-Bande wie bei Anregung mit $\approx 440\text{nm}$ (Abb. 4.28b). Gleichzeitig verstärkt sich auch die Bande bei 442nm. Dies ist deutlicher zu sehen, wenn diese Linie zuvor schwach war, also z. B. durch Einstrahlung reduziert worden ist. Durch die schmalbandige Laseranregung ist somit die Unabhängigkeit der beiden Absorptionsbanden (425/442nm) nachgewiesen worden. Dies bedeutet, daß es sich um Absorptionsbanden zweier verschiedener, ineinander überführbarer Trimerspezies handelt. - Anregung in den Überlappbereich der Banden bei 425nm und 442nm läßt beide verschwinden und nur die verstärkte Absorption bei 475nm bestehen (Abb. 4.28d). - Diese neu aufgetretene Absorptionsbande

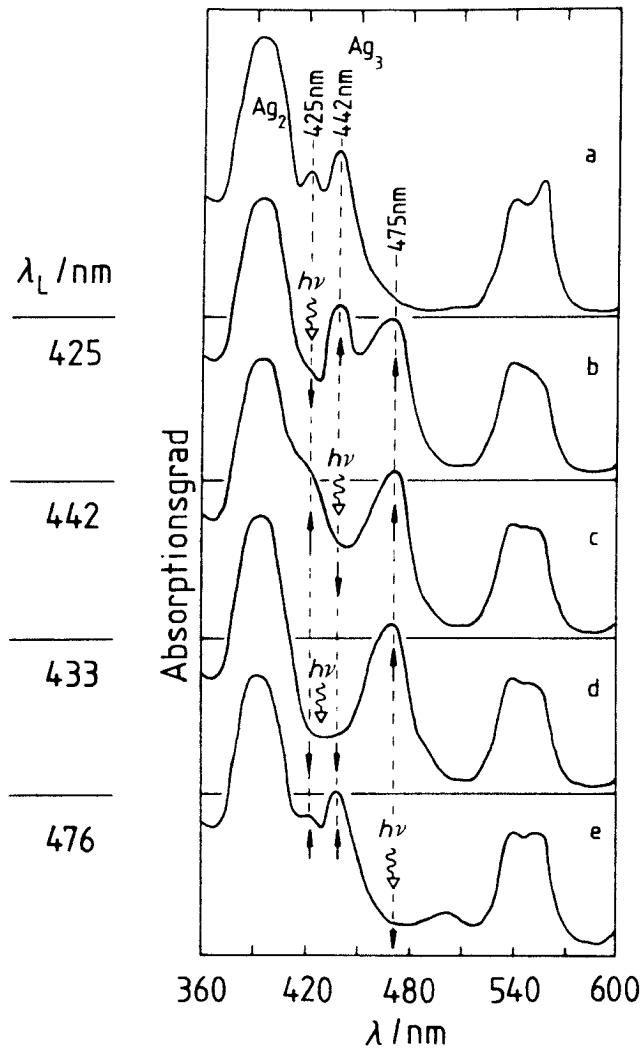


Abb. 4.28:

Absorptionsspektren und photoinduzierte Interkonversion von Silbertrimeren in Xe-Matrizen bei 25K. Silberkonzentration etwa 2%.

Die zur Photolyse verwendeten Laserwellenlängen (λ_L /nm) sind links neben der Abbildung angegeben.

- a) Frisch aufgedampfte Matrix mit zwei Ag_3 -Absorptionsbanden im Sichtbaren (Ag_3' , Ag_3'').
- b) Nach Lasereinstrahlung mit 425nm ist die Bande bei 442nm angewachsen, und eine neue Bande bei 475nm ist entstanden (Ag_3''').
- c) Nach Lasereinstrahlung mit 442nm hat sich die Absorption bei 425nm und 475nm verstärkt.
- d) Anregung mit 433nm läßt nur eine starke 475-nm-Bande bestehen.
- e) Durch abschließende Anregung mit 476nm läßt sich das Ausgangsspektrum nahezu wiederherstellen.

ist extrem photosensibel und bei direkter Einstrahlung erscheinen die ursprünglichen Banden wieder. Abb. 4.28e veranschaulicht jedoch, daß die Effizienz, mit der die kurzwellige Absorption bei 425nm zurückkehrt, geringer ist als für die andere. - Mit steigender Matrixtemperatur ($\approx 40\text{K}$) verschwindet zunächst die 475-nm-Bande, später ($\approx 60\text{K}$) auch die Absorption bei 425nm. Diese Spezies sind daher thermisch instabil.

Nach 350-nm-Einstrahlung ist sowohl eine Abnahme der Absorptionsstärke bei etwa 350nm, als auch bei 425nm beobachtet worden (vgl. Kap. 4.2.2.2). Dies ist ein Hinweis auf einen höheren elektronischen Zustand dieser Ag_3 -Spezies bei etwa 350nm. Absorptionsbanden bei 344nm bzw. 349nm sind auch von Becker /44/ beobachtet worden, jedoch erfolgte keine Zuordnung zu einer Clustergröße.

Die Reversibilität der photoinduzierten Prozesse und die nur geringen Veränderungen an den Absorptionsbanden von Ag_2 und den höheren Aggregaten favorisiert die Erklärung durch einen Photoisomerisationsprozeß gegenüber Photodissoziation und -aggregation, die nur in geringerem Maße stattfinden. Im Prinzip könnte es sich bei den photoinduzierten Veränderungen des Ag_3 -Clusters auch um eine Interkonversion eines weitgehend unveränderten Clusters in verschiedenen Umgebungen handeln („trapping site“-Effekt), d. h. durch die optische Anregung ändert sich die Geometrie des Matrixkäfigs, nicht die des Moleküls selbst. In Kap. 4.2.2 wird gezeigt werden, daß die drei Ag_3 -Typen eine in Lage, Form und Stärke sehr unterschiedliche Fluoreszenz zeigen. Daneben werden aber auch Doppelstrukturen beobachtet, die sich nur wenig in der Position unterscheiden und damit eher den Eindruck eines „trapping site“-Effekts machen. Dies läßt vermuten, daß es sich bei den in Abb. 4.28 dargestellten Vorgängen eher um eine echte Isomerisation handelt. Diese Annahmen gehen auch konform mit SCF-CI-MO-Rechnungen von Basch /64/, die für die Grundzustandsenergien freier Ag_3 -Isomere von der gestreckten bis zur scharf gewinkelten Form nur einen Unterschied von 0,14eV ergeben. Dieser Betrag kann leicht von der Matrix aufgebracht werden, sodaß in einer anderen Umgebung ein anderes Isomer stabilisiert werden kann.

4.2.1.2 Krypton-Matrizen

In Kr-Matrizen liegen die korrespondierenden Trimerabsorptionsbanden näher beieinander. Der starken Ag_3 -Absorptionsbande bei 423nm /40,43,44,52,58/ ist eine weitere bei 417nm überlagert (Abb. 4.29a). Sie zeigt sich deshalb jeweils nur als Schulter, entweder auf der kurzwelligen Seite der 423-nm-Bande, oder auf der langwelligen Seite der Ag_2 -Bande nach Reduktion der Absorptionsstärke

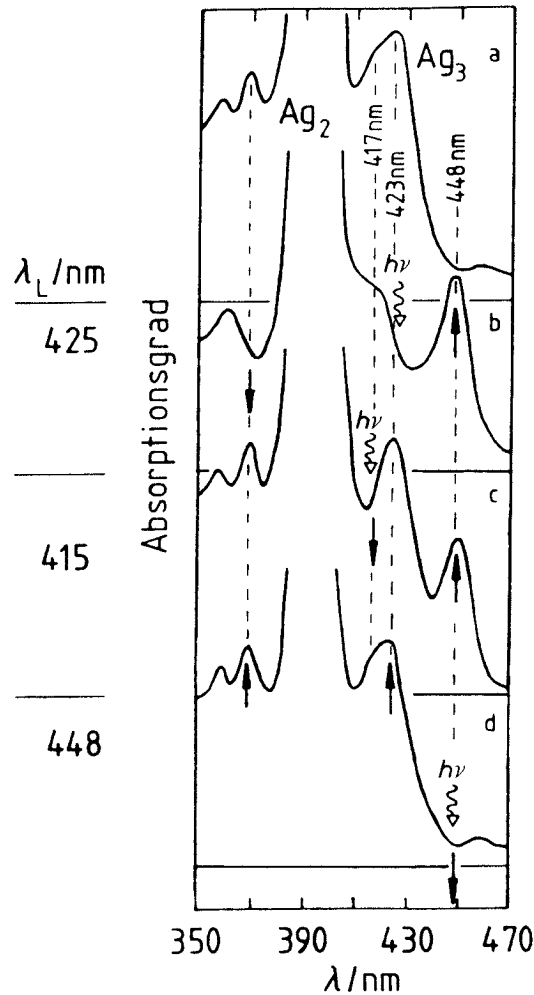


Abb. 4.29:

Absorptionsspektren und photoinduzierte Interkonversion von Silbertrimeren in Kr-Matrizen bei 20K.

- Die frisch aufgedampfte Matrix weist eine Überlagerung zweier Absorptionsbanden bei 417nm und 423nm aus, die Silbertrimeren zugeordnet werden (Ag_3' , Ag_3'').
- Bei Einstrahlung in die 423-nm-Bande verschwindet diese und mit ihr eine Bande bei 369nm. Zugleich erscheint eine neue Absorption bei 448nm (Ag_3''').
- Einstrahlung in die Absorptionsschulter bei 417nm läßt diese verschwinden und dieselbe Bande bei 448nm anwachsen.
- Durch Einstrahlung in die neue Absorptionbande läßt sich das Ausgangsspektrum nahezu wiederherstellen.

Die zur Einstrahlung verwendeten Laserwellenlängen sind links neben der Abbildung numerisch angegeben.

bei 423nm durch entsprechende Einstrahlung (Abb. 4.29b).

Als Folge dieser Einstrahlung entsteht die neue Absorptionsbande bei 448nm. Ferner verschwindet mit der Bande bei 423nm auch eine Linie bei 369nm. Sie kann daher in Übereinstimmung mit der Literatur /40/ dem Übergang in einen höheren elektronisch angeregten Zustand des gleichen Isomers zugeordnet werden. Wie im Fall von Xe-Matrizen wird die Konversion bei Einstrahlung im Bereich der neuen Absorptionsbande umgekehrt (Abb. 4.29d). – Die Schulter bei 417nm verschwindet bei direkter Anregung (Abb. 4.29c), erkennbar an der stärkeren Separation der 423-nm-Bande von der Dimerabsorption. Zugleich bildet sich dieselbe Absorptionsbande bei 448nm aus (Abb. 4.29c). – Die Absorptionsbanden bei 417nm und 448nm sind thermisch instabil in Analogie zum Ag_3/Xe -System.

4.2.1.3 Argon- und Neon-Matrizen

Entsprechend umfangreiche Trimeruntersuchungen in Ar- und Ne-Matrizen sind nicht durchgeführt worden. Legt man die beim Übergang von Xe- nach Kr-Matrizen beobachtete Blauverschiebung der Trimerabsorptionsbanden zugrunde, so sind Ag_3 -Absorptionen in Argon zwischen 400nm und 440nm zu erwarten. Tatsächlich sind bei höherer Silberkonzentration oder nach leichtem Tempern von Ar-Matrizen neben längerwelligen Absorptionen auch Banden bei etwa 400nm (Abb. 4.3) und bei 428nm beobachtet worden. Sie liegen somit zwischen den Dimerbanden und werden von ihnen größtenteils überlagert. Diese Banden sind photosensibel. Kürzlich ist auch in der Literatur über eine vermutete Trimerabsorptionsbande bei 400nm in Ar-Matrizen berichtet worden /39/. Weitere Anhaltspunkte für eine Zuordnung zu Ag_3 gibt es nicht, sodaß sie noch nicht gesichert ist. Das gleiche gilt für eine Ag/Ne-Bande bei 402nm. Für Ar- und Ne-Matrizen bedarf es daher weiterer Untersuchungen zur sicheren Identifikation von Silbertrimeren, zumal sich die Bande bei 443nm in Ar-Matrizen als Dimerübergang erwiesen hat. In Tab. 4.4 sind die beobachteten Trimerabsorptionsbanden zusammengefaßt.

Tabelle 4.4:

Absorptionsbanden von Ag_3 in Edelgas-Matrixisolation

Matrix	Xe	Kr	Ar	Ne
	λ/nm	λ/nm	λ/nm	λ/nm
-----	-----	-----	-----	-----
	350 ^a	369		
	425, 442, 475	417, 423, 448	400?, 428?	402?

a: Vermuteter Übergang in einen höher angeregten elektronischen Zustand

4.2.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

4.2.2.1 Xenon-Matrizen

Fluoreszenz von Ag_3 -Clustern konnte bisher nicht beobachtet werden [40,58]. Es wird im Folgenden jedoch aufgezeigt, daß auch Silbertrimere bei Laseranregung eine charakteristische Fluoreszenz zeigen. Da Ag_3 photosensibel ist, bedarf es vorsichtigen Vorgehens bei der Wahl der Anregungswellenlänge, denn Einstrahlung ins Absorptionsmaximum führt zu einer schnelleren Photoisomerisation und dadurch schneller abnehmenden Fluoreszenz als bei langwelliger Flankeneinstrahlung. Die rasche Photoisomerisation ist auch der Grund dafür, daß einige Emissionen recht schwach sind.

Die zusammen mit Ag_2/Xe bei 406-nm-Anregung auftretende Grünlumineszenz bei etwa 555nm (Abb. 4.4) ist auch bei Anregung zwischen 420nm und 440nm beobachtet worden, jedoch ohne die Dimerlumineszenz bei 480nm (Abb. 4.30). Die Grünemission ist daher mit der Ag_3 zugeordneten Absorptionsbande bei 425nm korreliert.

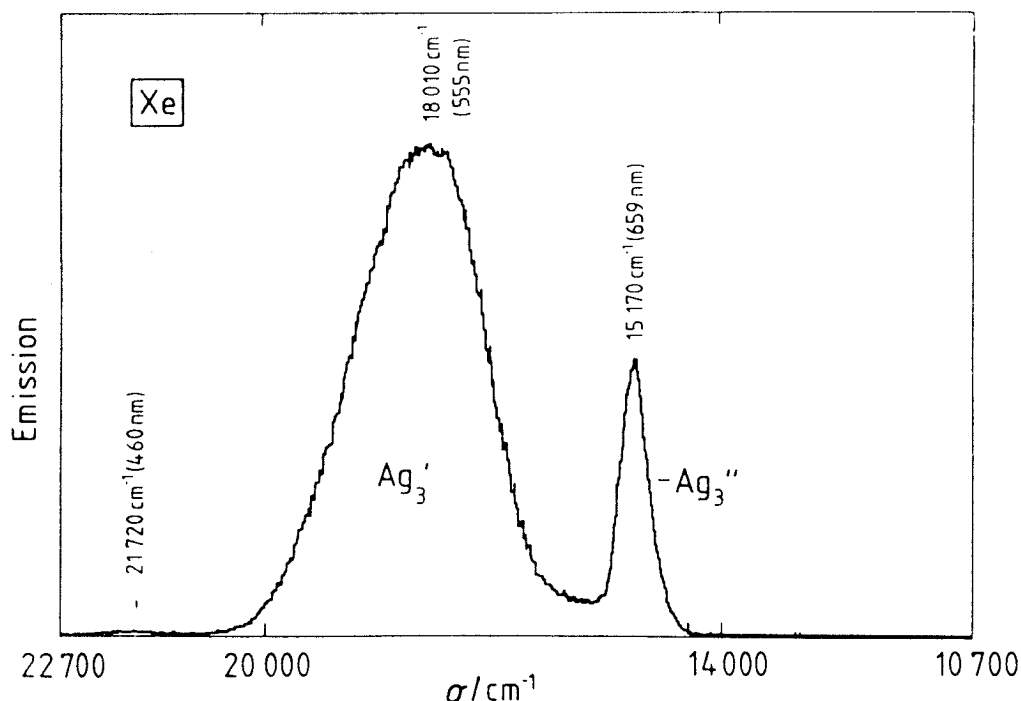


Abb. 4.30:

Laserinduziertes Fluoreszenzspektrum von Ag_3 in einer frischen Xe-Matrix. Anregungswellenlänge 425nm.

Die starke Grünemission bei 555nm (Ag_3') ist mit der Trimerabsorptionsbande bei 425nm, die schmale Rotemission bei 659nm (Ag_3'') mit der bei 442nm korreliert.

Die Grünlumineszenz verschwindet beim Tempern der Matrix (65K). Dieses Verhalten ist ein weiterer Hinweis für die thermische Instabilität von $\text{Ag}_3^{425\text{nm}}$ in Übereinstimmung mit Absorptionsmessungen.

Nach Kap. 4.2.1.1 besteht eine Korrelation zwischen Absorptionsbanden bei etwa 350nm und 425nm in Xe-Matrizen. Anregung im Bereich um 350nm kann daher nach interner Relaxation zu der Grünemission aus dem ersten angeregten Zustand dieser Ag_3 -Spezies führen. Dies wäre eine alternative Erklärung für das Auftreten der Grünlumineszenz bei UV-Anregung, die in der Literatur stets als atomare Emission gedeutet wird (Kap. 4.1.2.1).

In Gegenwart starker Absorptionsbanden höherer Aggregate bei 535/557nm (Kap. 4.3.1) zeigt sich ein ebenso starker Einbruch in der Ag_3 -Grünlumineszenz aufgrund von Reabsorption der emittierten Strahlung (Abb. 4.31). Der Emissionseinbruch folgt dabei genau der Struktur der Absorptionsbanden. Insbesondere eine Absorptionsbande bei 557nm, die in Kap. 4.3.1 Ag_4 zugeordnet wird, reagiert so extrem photosensibel, daß sie sich schon unter dem Einfluß der Grünlumineszenz leicht verringert (Abb. 4.28).

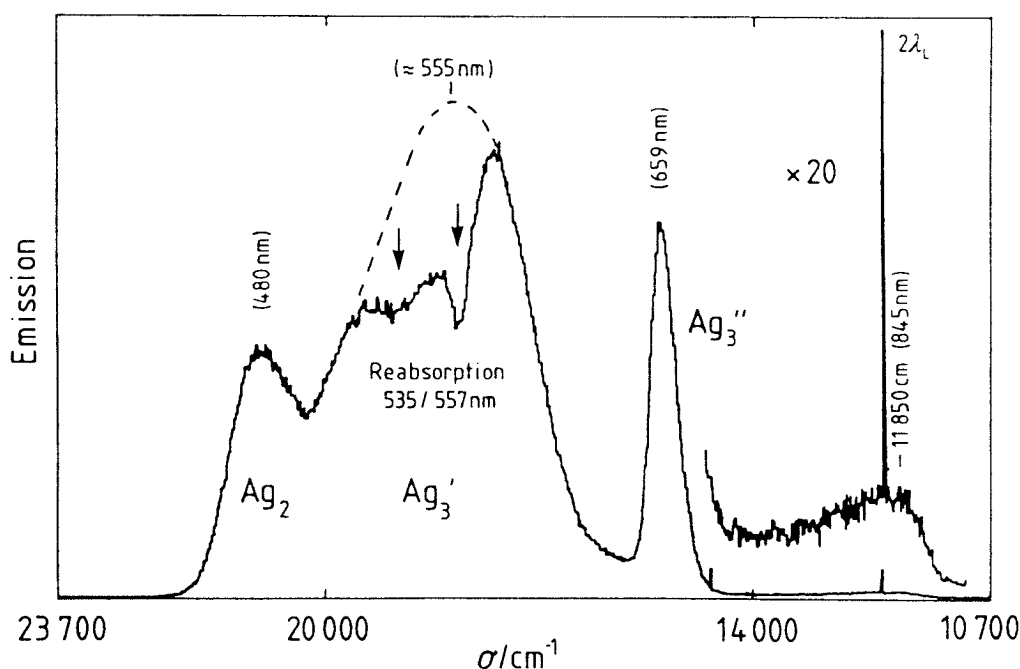


Abb. 4.31:

Fluoreszenzspektrum einer frisch aufgedampften Ag/Xe-Matrix in Gegenwart starker Grünabsorption. Anregungswellenlänge 415nm

Der Emissionseinbruch in der Ag_3 -Grünlumineszenz folgt exakt den Absorptionsbanden bei 535/557nm. Die schwache Lumineszenz im nahen IR (845nm) wird als Emission infolge der Reabsorption interpretiert.

Zur Unterdrückung höherer Ordnungen der Emission durch die Monochromatorgitter ist während der Aufnahme des Spektrums ein Kantenfilter (Schott OG 530) eingesetzt worden.

$2\lambda_L$ ist die so abgeschwächte Laserlinie in zweiter Ordnung.

Das Fluoreszenzspektrum in Abb. 4.30/4.31 zeigt ferner eine schmalere Rotemission bei 659nm. Diese Fluoreszenz ist auch noch mit Wellenlängen zwischen 430nm und 460nm anregbar (Abb. 4.32). Sie folgt somit der Trimer-Absorptionsbande bei 442nm. Der Überlapp der beiden Absorptionsbanden bei 425nm und 442nm sowie die Kreation von Isomeren bei Einstrahlung mit 413-430nm ermöglicht das Auftreten der Rotemission bei Anregung in einem großen Wellenlängenbereich. Das in Abb. 4.32 dargestellte Spektrum ist bei 457-nm-Anregung aufgenommen worden und zeigt neben der Emission bei ≈ 660 nm einen Satelliten bei 624nm. Dieser Satellit ist als Schulter der 659-nm-Emission auch bei Verwendung anderer Anregungswellenlängen (z. B. 413nm) beobachtet worden. Da diese Emissionen immer zusammen auftraten, sind verschiedene Einbauplätze desselben Ag_3 -Isomers als Erklärung dieser Emissionen nicht auszuschließen, zumal auch in Kr-Matrizen eine Doppelstruktur einer Trimerlumineszenz beobachtet worden ist (Abb. 4.37).

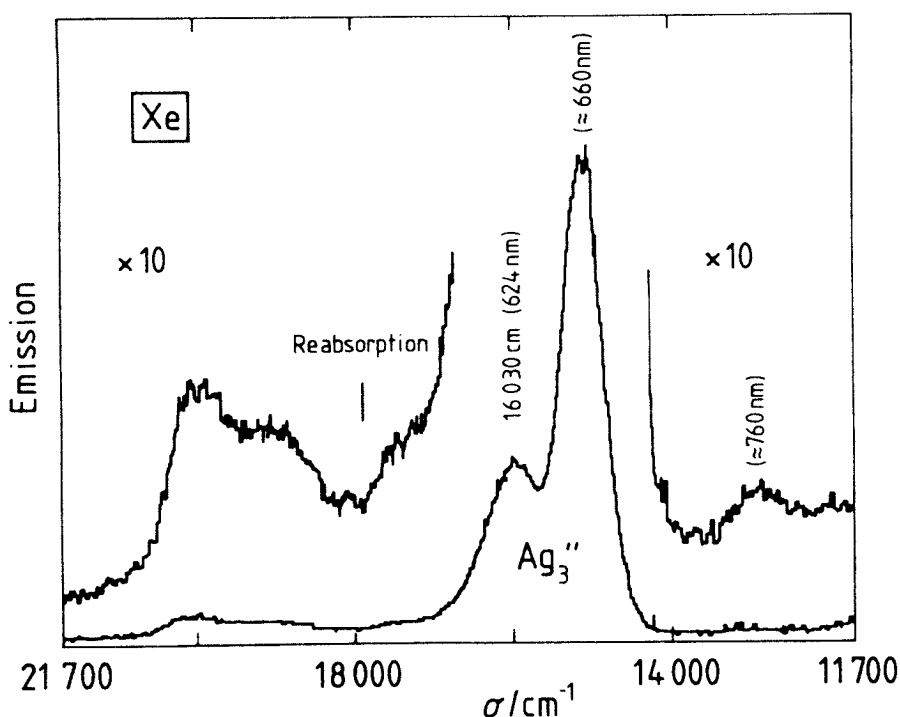


Abb. 4.32:

Trimer-Emission einer Xe-Matrix bei 457-nm-Anregung

Die Emission bei 660nm wird Ag_3'' zugeordnet. Die diese Bande begleitende schwache Emission bei 624nm könnte von einem anderen Einfangplatz des gleichen Isomers stammen. Die Emissionen im Grünen und bei 760nm sind die indirekt angeregten Lumineszenzen der anderen Ag_3 -Isomere (Abb. 4.33). Das Spektrum wird durch die Reabsorption der Grünlumineszenz verfälscht.

Bei Gegenwart einer starken Trimerabsorptionsbande bei 475nm (etwa nach 433-nm-Einstrahlung) läßt sich bei direkter Anregung (476nm) eine schwache Lumineszenz im fernen Roten bei 760nm nachweisen (Abb. 4.33). Sie wird daher diesem Isomer zugeordnet. Diese Lumineszenz tritt wegen der raschen Konversion der zugehörigen Trimerspezies nur kurzzeitig auf.

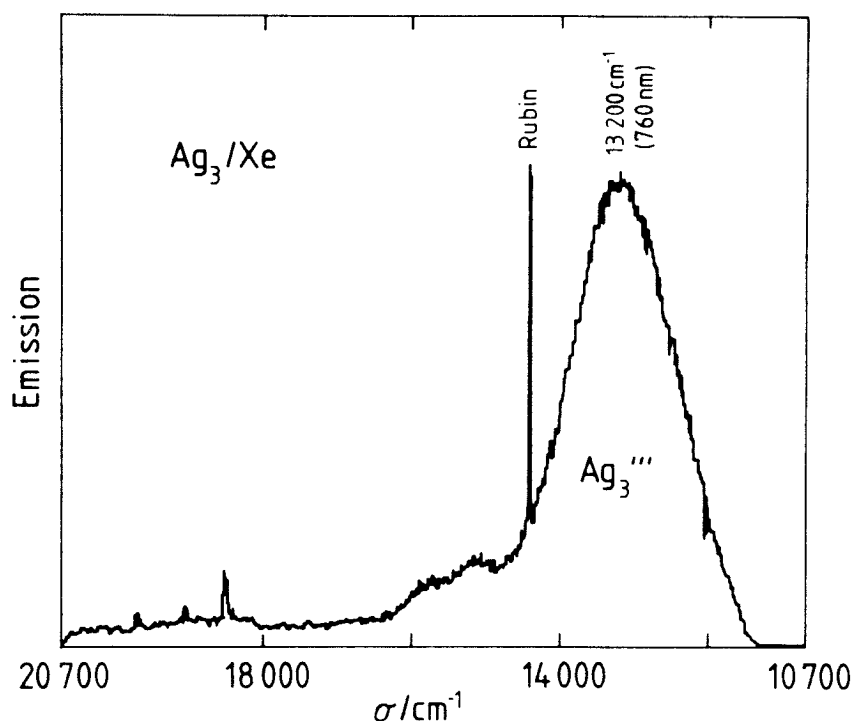


Abb. 4.33:

Fluoreszenz einer Ag/Xe-Matrix bei 476-nm-Anregung von Ag_3''' .

Durch Einstrahlung mit 433nm ist zuvor eine starke Ag_3 -Absorptionsbande bei 475nm ausgebildet worden. Die Emission wird daher diesem Isomer zugeordnet.

Während optischer Anregung eines Ag_3 -Isomers treten die Fluoreszenzen der anderen Isomere aufgrund von Konversion und anschließender strahlender Relaxation auch schwach auf (Abb. 4.30-4.33). Die Grünemission von $\text{Ag}_3^{425\text{nm}}$ erfährt dabei oft eine starke Reabsorption durch die Absorptionsbanden im Grünen. Bei höheren Silberkonzentrationen kann auch die Fluoreszenzbande bei 624nm infolge Reabsorption durch eine Absorptionsbande bei etwa 625nm (Kap. 4.3.1) unterdrückt werden. Auf die Emission im nahen IR bei 845nm (Abb. 4.31) wird in Kap. 4.3.2. eingegangen.

Die Photosensibilität des $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$ -Isomers spiegelt sich in der zeitlichen Entwicklung der 659-nm-Fluoreszenz während der Laseranregung wieder. Dazu wurde die Emissionsstärke bei konstanter Detektionswellenlänge (659nm) während Ag_3 -Anregung gemessen. Die Abnahme der Lumineszenz bei Dauerstrich-Laseranregung ist in Abb. 4.33 dargestellt. Es fand 446-nm-Strahlung mit $14,5\text{mW}/\text{cm}^2$ Verwendung.

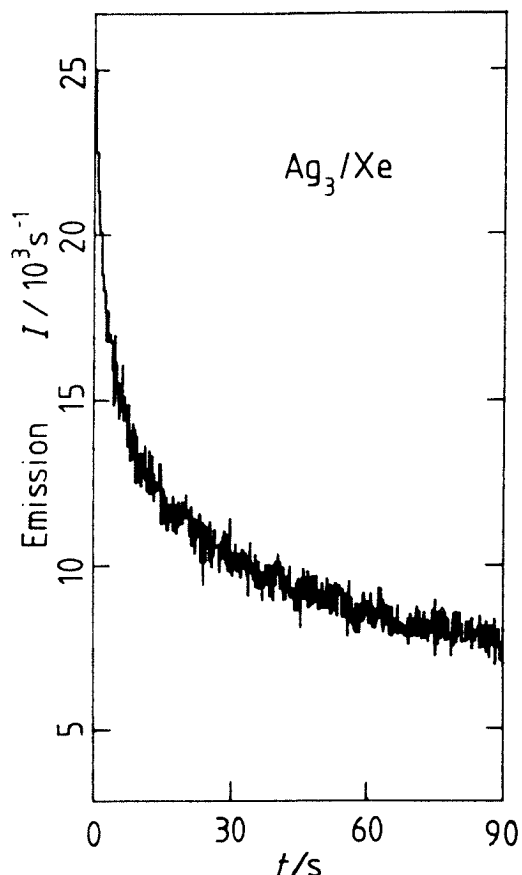


Abb. 4.34:

Zeitlicher Verlauf der 659-nm-Emission von Ag_3''/Xe .

Anregungswellenlänge 446nm,

Bestrahlungsstärke $14,5\text{mW}/\text{cm}^2$,

Detektionswellenlänge konstant 659nm

Die abnehmende Lumineszenz spiegelt die Photosensibilität von Ag_3'' wieder.

Eine weitgehende Stabilisierung der Konzentration von $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$ läßt sich erreichen, wenn die Photoisomerisation permanent rückgängig gemacht wird. Dies ist durch ein Verfahren erreicht worden, bei dem gleichzeitig die Emission eines zweiten Lasers im Bereich der 475-nm-Trimerabsorptionsbande ($\lambda_{\text{Ar}^+} = 476,49\text{nm}$) Verwendung fand. Ausgehend von einem Verhältnis der Bestrahlungsstärken $E_{476\text{nm}} : E_{446\text{nm}} = 2,25 : 1$ wurde der Hilfs laser (476nm) stufenweise bis auf Nullemission reduziert (Abb. 4.34). Zugleich verringert sich auch die Trimerlumineszenz bei 659nm, um bei ansteigender Bestrahlungsstärke wieder zuzunehmen. Dabei wird der Ausgangswert nicht wieder erreicht, wahrscheinlich aufgrund der Isomerisation zum dritten Isomer und anderer Verluste

infolge Aggregation. Die Emission bei 659nm ist mit 476-nm-Laserstrahlung nur indirekt über den Photoisomerisationsprozeß anregbar und vergleichbar gering. Das beschriebene Zweistrahilverfahren wird ebenfalls bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie an dieser photosensiblen Silbertrimerspezies mit Erfolg angewendet. Dies wird in Kap. 4.2.3.1 beschrieben.

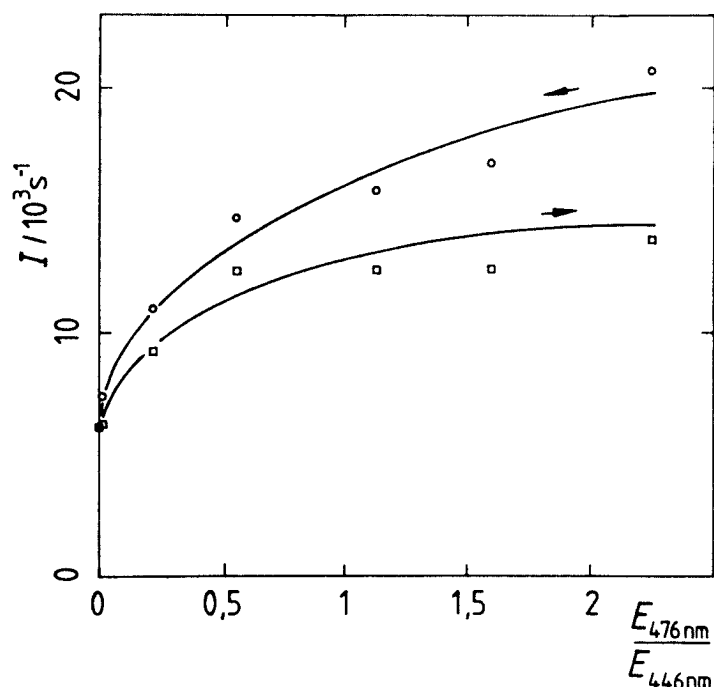


Abb. 4.35:

Abhängigkeit der Photozählrate I der Ag_3'' -Emission bei 659nm in Xenon-Matrizen vom Quotienten zweier Laserbestrahlungsstärken.

Wird die Bestrahlungsstärke des Hilfsstrahls ($\lambda=476,49\text{nm}$) reduziert, verringert sich auch die Ag_3'' zugeordnete Lumineszenz. Für $E_{476\text{nm}}=0$ wird eine verhältnismäßig starke Untergrundlumineszenz registriert.

Bei wieder ansteigender Bestrahlungsstärke wächst auch die Fluoreszenzemission. Dieses Verhalten demonstriert die stabilisierende Wirkung der zweiten Laseremission auf die Konzentration des Ag_3'' -Clusters, dessen Lumineszenz durch die 446-nm-Laserstrahlung angeregt wird.

Die Emission bei 659nm kann durch 476-nm-Einstrahlung nur in Spuren angeregt werden (Abb 4.33).

4.2.2.2 Krypton-Matrizen

Da sich die niederenergetischen Trimerabsorptionsbanden in Kr-Matrizen stärker überlagern als in Xenon, ist eine Trennung und Zuordnung zugehöriger Fluoreszenzbanden schwierig. Bei Laseranregung im Bereich von etwa 413–430nm wird eine starke Emission bei 485nm beobachtet, die offenbar mit der Trimerbande bei 423nm korreliert ist (Abb. 4.36).

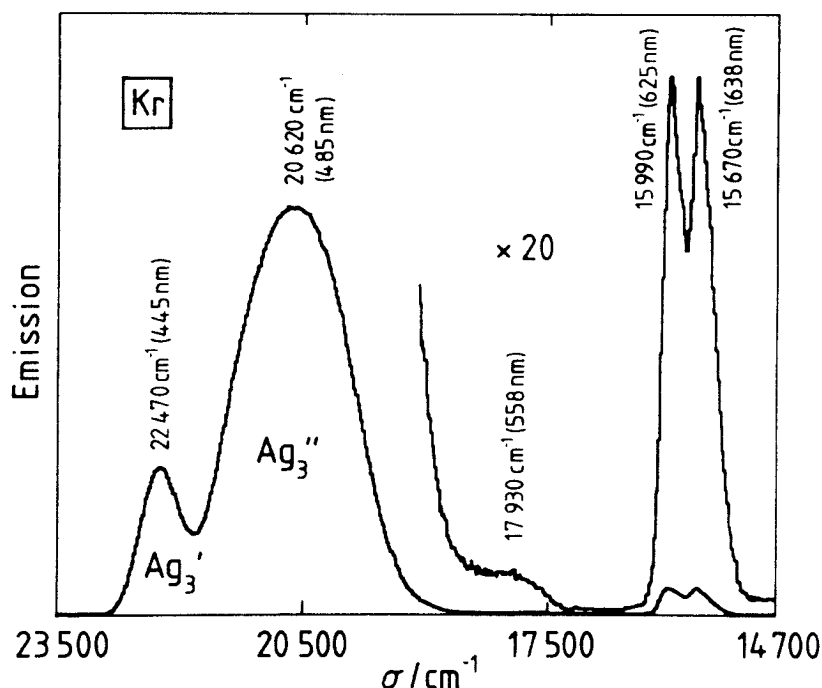


Abb. 4.36:

Fluoreszenzspektrum einer frischen trimerhaltigen Kr-Matrix bei Anregung mit 425nm.

Die Banden bei 445nm und 485nm werden zwei verschiedenen Formen des Silbertrimers zugeordnet. Die Emission bei 485nm ist eine Überlagerung zweier Banden (s. Abb. 4.37).

Die Emissionen bei 558nm und 625/638nm stammen von Spuren höherer Cluster. Die Emission im Roten wird Ag_4 zugeordnet (Kap. 4.3.2). Die Doppelstruktur ist wahrscheinlich ein „trapping site“-Effekt.

In schwach getemperter Matrix ist bei 431-nm-Anregung eine Aufspaltung in zwei Emissionsbanden bei 478nm und 490nm beobachtet worden (Abb. 4.37). Es könnte sich in Analogie zu Ag_3''/Xe um zwei Einbauplätze desselben Isomers handeln. Ein Einfangplatz ist offenbar thermisch instabil, da bei stärker getemperter Matrix nur eine der beiden Emissionen auftritt (Abb. 4.8).

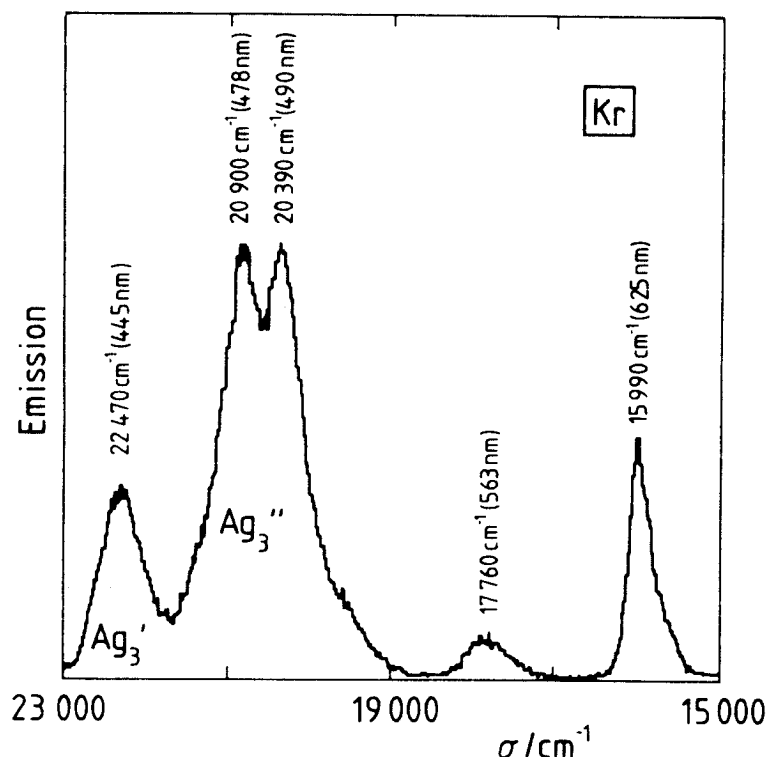


Abb. 4.37:

Fluoreszenzspektrum einer leicht getemperten Kr-Matrix bei 431-nm-Anregung. Die Emissionsbande bei 485 nm aus Abb. 4.36 ist in zwei Linien bei 478 nm und 490 nm aufgespalten. Daraus wird auf die Existenz zweier Einfangplätze von Ag_3'' geschlossen in Analogie zu Ag_3/Xe .

Desweiteren ist in Abb. 4.36/4.37 eine Fluoreszenzbande bei 445 nm zu sehen. Aus ihrer Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit (sie tritt z. B. in Abb. 4.8 nicht auf) kann eine Korrelation mit der $\text{Ag}_3^{417\text{nm}}$ -Absorptionsbande (Ag_3') getroffen werden. Somit liegen innerhalb von 60 nm zwei Dimer- und drei Trimer-Emissionsbanden, was die bisherigen Schwierigkeiten bei der Interpretation von Ag/Kr-Fluoreszenzspektren begreiflich erscheinen läßt [42].

Eine weitere Trimerlumineszenz wird bei 446,5-nm-Anregung beobachtet. Sie ist schwach und liegt im Gelben bei 563 nm (Abb. 4.38). Sie wird Ag_3''' (Abs. 448 nm) zugeordnet. Aufgrund der Photoisomerisation wird sie oftmals, in Analogie zu Xe-Matrizen, auch bei der Anregung der anderen Ag_3 -Isomere beobachtet (Abb. 4.37). In allen Ag_3/Kr -Fluoreszenzspektren tritt eine Rotemission bei 625 nm auf, die Ag_4 zugeordnet wird. Sie ist mehr oder weniger stark über einen weiten Spektralbereich bis etwa 525 nm teils direkt, teils durch Reabsorption anregbar. Über sie wird in Kap. 4.3.2 ausführlich berichtet.

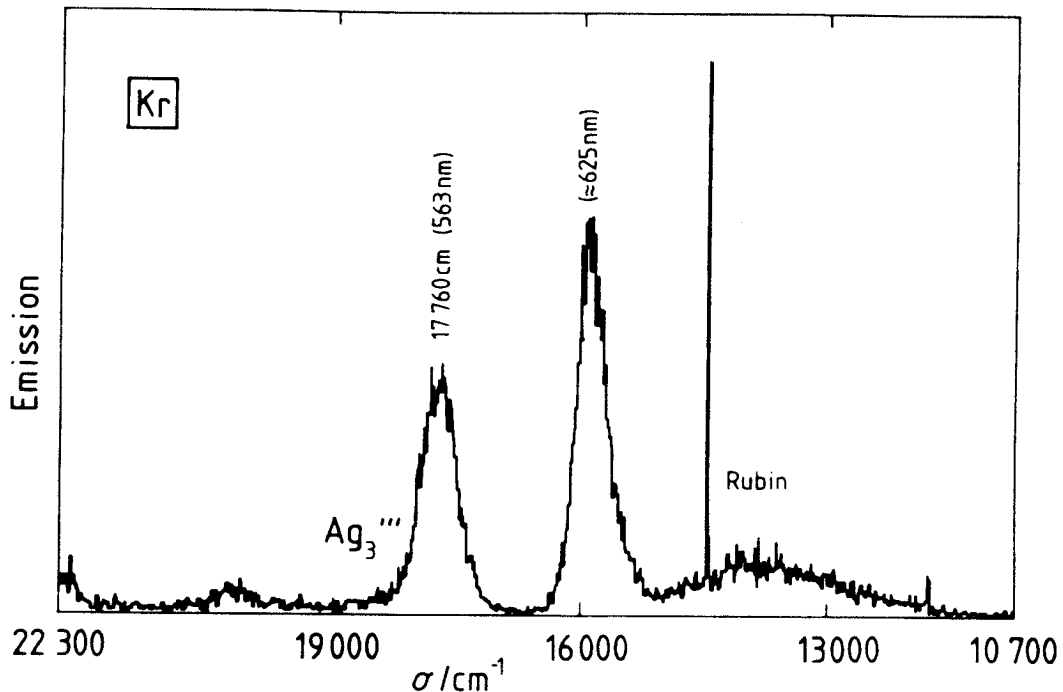


Abb. 4.38:

Fluoreszenzspektrum einer Ag/Kr-Matrix bei Anregung mit 446,5 nm. Die neu auftretende schwache Emission bei 563 nm wird $\text{Ag}_3^{448\text{nm}}$ zugeordnet. Die Rotlumineszenz bei 625 nm ist in einem weiten Spektralbereich teils indirekt durch Reabsorption, teils direkt anregbar. Sie wird Ag_4 zugeordnet (Kap. 4.3.2).

In Tabelle 4.5 sind die Absorptions- und Fluoreszenzbanden von $\text{Ag}_3/\text{Xe}, \text{Kr}$ zusammengestellt. Für die Trimerfluoreszenzen ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen der energetischen Lage des Emissionsmaximums und der Stokes-Verschiebung $\Delta E = E_{\text{abs}} - E_{\text{em}}$, sowohl für Xe- als auch für Kr-Matrizen. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 4.39 dargestellt. Die Parallelität der Abhängigkeit ist ein weiteres Indiz für die richtige Zuordnung der Fluoreszenzbanden in Kr-Matrizen.

In Ar- und Ne-Matrizen sind keine Trimer-Fluoreszenzuntersuchungen durchgeführt worden, weil korrespondierende Trimerabsorptionsbanden noch nicht nachgewiesen worden sind.

Tabelle 4.5:

Laserinduzierte Emissionsbanden von Silbertrimeren in Xe- und Kr-Matrizen in Korrelation mit Absorptionsbanden.

Matrixgas	Xe					
	λ/nm			E/eV		
Absorption	425	442	475	2,92	2,81	2,61
Emission	555	624/659	760	2,23	1,99/1,88	1,63

Matrixgas	Kr					
	λ/nm			E/eV		
Absorption	417	423	448	2,97	2,93	2,77
Emission	445	478/490	563	2,79	2,59/2,53	2,20

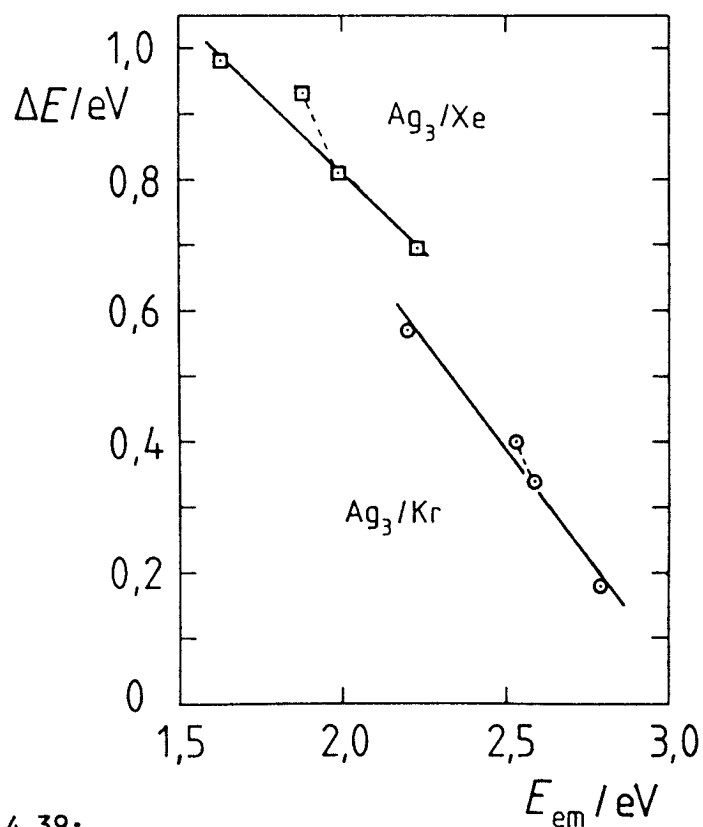


Abb. 4.39:

Stokes-Verschiebung $\Delta E = E_{\text{em}} - E_{\text{abs}}$ für die drei Trimer-Emissionsbanden in Xe- und Kr-Matrizen in Abhängigkeit von der Emissionsenergie.

Es zeigt sich empirisch eine nahezu lineare Abhängigkeit. Die Analogie zwischen Kr- und Xe-Matrizen bestärkt die Zuordnung der Emissionsbanden von Ag₃/Kr.

4.2.3 Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie

4.2.3.1 Xenon-Matrizen

Die Photoisomerisation von Ag_3 -Clustern verhindert konventionelle Resonanz-Raman-Spektroskopie dieser Teilchen, da sie sich unter Lasereinstrahlung in kürzerer Zeit verändern, als die notwendige Integrationszeit zur Detektion von Resonanz-Raman-Streuung beträgt. Dies steht im Gegensatz zu anderen Metalltrimeren (Cr_3 , Cu_3 , Li_3 , Ni_3 , Pb_3 , Sb_3 , Se_3 , Te_3) /49/, von denen über solche Untersuchungen in der Literatur berichtet wird.

Nichtresonante Raman-Untersuchungen von Schulze et al. an Kr-Matrizen ergaben eine Raman-Linie bei $120,5\text{cm}^{-1}$, die wegen des geringen Silbergehalts der Matrix Ag_3 zugeordnet wurde /44,45,60/. Durch die fehlende Resonanzbedingung konnte keine Korrelation mit einer Absorptionsbande getroffen werden. Aufgrund eigener Raman-Messungen ist auch eine Zuordnung zu Ag_4 möglich. (Kap. 4.3.3).

Die bei der Fluoreszenzspektroskopie von Ag_3/Xe beschriebene Verwendung eines zweiten Laserstrahls zwecks Photo-Reisomerisation, hat sich für die Raman-Spektroskopie besonders bewährt. Diese Zweistrahltechnik hat erstmals Resonanz-Raman-Untersuchungen in Korrelation mit einer konkreten Trimer-Absorptionsbande ermöglicht.

Als zweite Laserwellenlänge fand die im Absorptionsbereich von $\text{Ag}_3^{475\text{nm}}$ liegende 476,49-nm-Linie des Ar^+ -Lasers Verwendung, während die Raman-Streuung im Stokes-Bereich des auf die Absorptionsbande von $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$ abgestimmten Stilben-3-Farbstofflasers gemessen wurde. Wegen des relativ großen Abstands zur Wellenlänge des zweiten (Hilfs-) Laserstrahls konnte von daher keine Verfälschung des Raman-Spektrums etwa durch Plasmalinien oder Lumineszenz erwartet werden. Ein mit dieser Zweistrahltechnik erlangtes Resonanz-Raman-Spektrum zeigt Abb. 4.40. Es ist eine Fundamentalschwingung bei $(111\pm 2)\text{cm}^{-1}$ und zwei Oberwellen bei 221cm^{-1} und 332cm^{-1} zu erkennen. Die nun nichtresonante Ag_2 -Streckschwingung bei 198cm^{-1} tritt ebenfalls auf. Sie ist deutlich schwächer trotz der höheren Dimerkonzentration. Bei Aufnahme dieses Spektrums lag eine Bestrahlungsstärke von 77mW/cm^2 für den Farbstofflaser und 90mW/cm^2 für den Hilfsstrahl vor. Zur Aufnahme dieses Spektrums reichte eine Integrationszeit von 42min (5s/cm^{-1}).

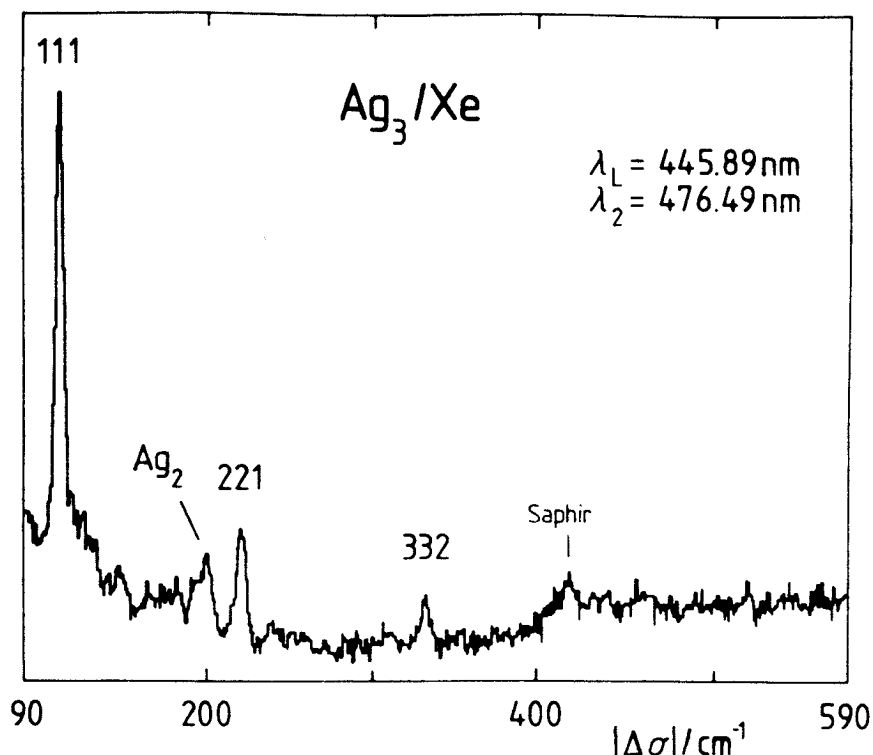


Abb. 4.40:

Resonanz-Raman-Spektrum von $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}/\text{Xe}$ unter Verwendung des beschriebenen Zweistrahlverfahrens.

Die verwendeten zwei Laserwellenlängen sind angegeben. Das Spektrum wurde im Stokes-Bereich des Farbstofflasers (λ_L) aufgenommen. Es zeigt eine Trimerfundamentalschwingung bei 111cm^{-1} und zwei Oberwellen. Die nichtresonante Ag_2 -Schwingung bei 198cm^{-1} und die stärkste Raman-Linie des Saphirsubstrats bei etwa 420cm^{-1} sind ebenfalls zu erkennen. Nähere Beschreibung im Text.

Bei Anregung im Bereich der Trimerabsorptionsbande tritt innerhalb eines engen Wellenlängenintervalls (Abb. 4.41) bei 444nm im Raman-Spektrum eine breite Struktur mit Piklage bei $(38 \pm 2)\text{cm}^{-1}$. Auf ihrer niederenergetischen Flanke liegt die Linie bei 111cm^{-1} . Das Maximum der breiten Bande liegt innerhalb des Phononenspektrums von Xenon ($\sigma_{\text{max}} = 43\text{cm}^{-1}$), es handelt sich daher um eine resonante Mode von Ag_3 . Der Ausläufer der Bande zu höherer Wellenzahl stammt möglicherweise von anharmonischen Beiträgen dieser resonanten Mode.

Durch die Zweistrahltechnik kann infolge der Resonanzbedingung eine gesicherte Korrelation zwischen der 442-nm -Absorptionsbande und den Schwingungsmoden bei 38cm^{-1} und 111cm^{-1} getroffen werden.

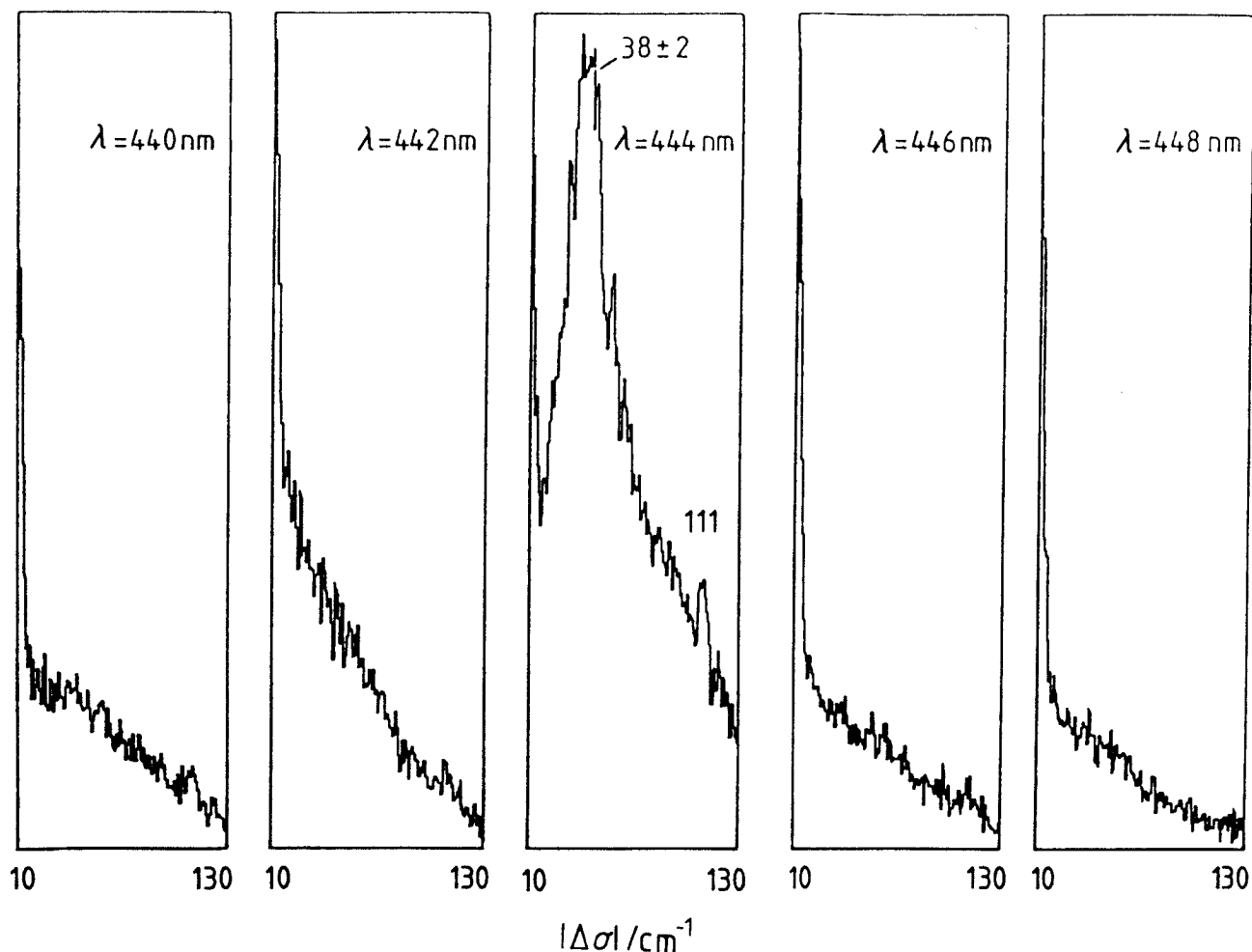


Abb. 4.41:

Resonanzverhalten der starken Bande bei 38cm^{-1} in Xe-Matrizen.

Auf der höherenergetischen Flanke der Bande ist bei Einstrahlung mit $444,00\text{nm}$ die Trimerschwingungsmode bei 111cm^{-1} zu erkennen.

Integrationszeit 120s pro Spektrum ($1\text{s}/\text{cm}^{-1}$).

Die Bande wird als resonante Mode von $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}/\text{Xe}$ interpretiert.

Da die Stärke des Raman-Signals von der Bestrahlungsstärke zweier Laser abhängt, ist die Abhängigkeit des Raman-Signals vom Verhältnis der Laser-Bestrahlungsstärken ($E_{476\text{nm}} : E_{446\text{nm}}$) untersucht worden. Dabei ist dieses Verhältnis von 2,2 bis auf Null reduziert worden (Abb. 4.42). Gleichzeitig verringert sich auch das Raman-Signal, um bei ansteigendem $E_{476\text{nm}}$ wieder zuzunehmen. Dies ist vollkommen in Analogie zum Verhalten der zugeordneten Fluoreszenzbanden (Abb. 4.24). Im Gegensatz zum Fluoreszenzspektrum können hier Beiträge des Hilfsstahls zum Spektrum ausgeschlossen werden, da die Messung weit im anti-Stokes-Bereich der zweiten Laserlinie durchgeführt wurde. Wie bei der Lumineszenz wird auch hier der Ausgangswert wegen des möglichen Übergangs in das dritte Isomer oder anderer Verluste, etwa durch Aggregation, nicht wieder erreicht.

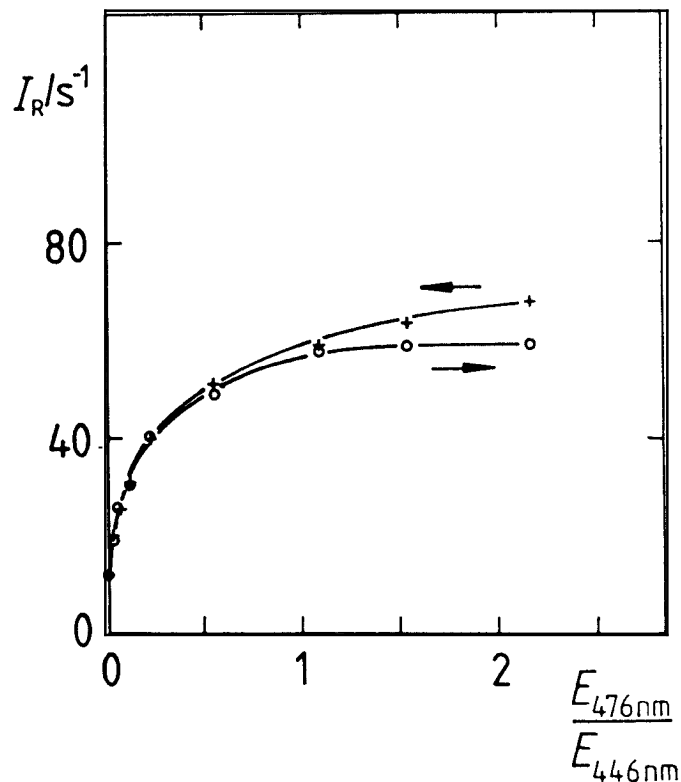


Abb. 4.42:

Abhängigkeit des Raman-Signals bei 111cm^{-1} vom Verhältnis der beiden Laserbestrahlungsstärken ($E_{476\text{nm}}/E_{446\text{nm}}$). Mit abnehmender Stärke des Hilflaserstrahls verringert sich auch das Raman-Signal (obere Kurve), bei ansteigender Bestrahlungsstärke wächst auch das Raman-Signal (untere Kurve).

Da der Hilfsstrahl nicht direkt zum Raman-Signal beitragen kann (s. Text), beweist dieses Verhalten die stabilisierende Wirkung des zweiten Laserstrahls.

Trotz zahlreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen Resonanz-Raman-Spektren der anderen Ag_3 -Isomere in Xe-Matrizen zu erhalten. Wird umgekehrt, wie im beschriebenen Fall, der Farbstofflaser als Hilfsstrahl und der Ar^+ -Laser zur Anregung benutzt, so wird im Stokesschen Bereich der Ar^+ -Laserlinie eine schwache Untergrundlumineszenz beobachtet. Sie wird offenbar durch die in diesem Fall höherenergetische Strahlung des Hilflasers angeregt und überlagert eventuelle Raman-Signale. Eine weitere Erklärung dafür, daß Resonanz-Raman-Untersuchungen an Ag_3''' nicht zu einem Erfolg führten, wird in Kap. 4.2.4 gegeben. Anregung im Bereich der 425-nm-Absorptionsbande führt zu einer raschen Konversion zu $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$, was durch die Verwendung des zweiten Laserstrahls (476nm oder 457nm) nicht verhindert werden konnte. Jedoch sind ohne Hilfsstrahl bei Einstrahlung im Bereich zwischen 415nm und 425nm als auch zwischen 460nm und 490nm Raman-Moden beobachtet worden (Kap. 4.3.3), ohne daß bisher eine gesicherte Korrelation mit Absorptionsbanden möglich war.

4.2.3.2 Krypton- und Argon-Matrizen

Die Möglichkeit, Resonanz-Raman-Daten von Ag_3/Kr zu erhalten, ist durch die stärkere Überlagerung der Absorptionsbanden eingeschränkt. Mit Hilfe des beschriebenen Zweistahlverfahrens ist jedoch versucht worden, Resonanz-Raman-Spektren von Silbertrimeren in Kr-Matrizen zu erhalten. Die schlechtere Übereinstimmung der Wellenlänge des Hilfslasers (457nm) mit der Absorptionsbande bei 448nm mag ein Grund dafür sein, daß erste Ergebnisse bei einer Laserwellenlänge von 428nm und dem Ar^+ -Laser als Hilfsstrahl nur ein präresonantes Raman-Spektrum von Ag_3/Kr ergaben. Dieses in Abb. 4.43 dargestellte Spektrum zeigt eine Linie bei $(115 \pm 2)\text{cm}^{-1}$ und die nichtresonante Ag_2 -Streckschwingung bei 194cm^{-1} . Infolge der Einstrahlung in die Flanke der 423-nm-Absorptionsbande und des hinreichenden Abstands zu den beiden anderen Trimerbanden (417/448nm) kann eine Zuordnung der Schwingung bei 115cm^{-1} zu $\text{Ag}_3^{423\text{nm}}$ erwogen werden. Ein weiterer Anhaltspunkt ist der aufgrund der Ergebnisse in Xe-Matrizen zu erwartende Bereich von etwa 110cm^{-1} für die Trimerschwingung.

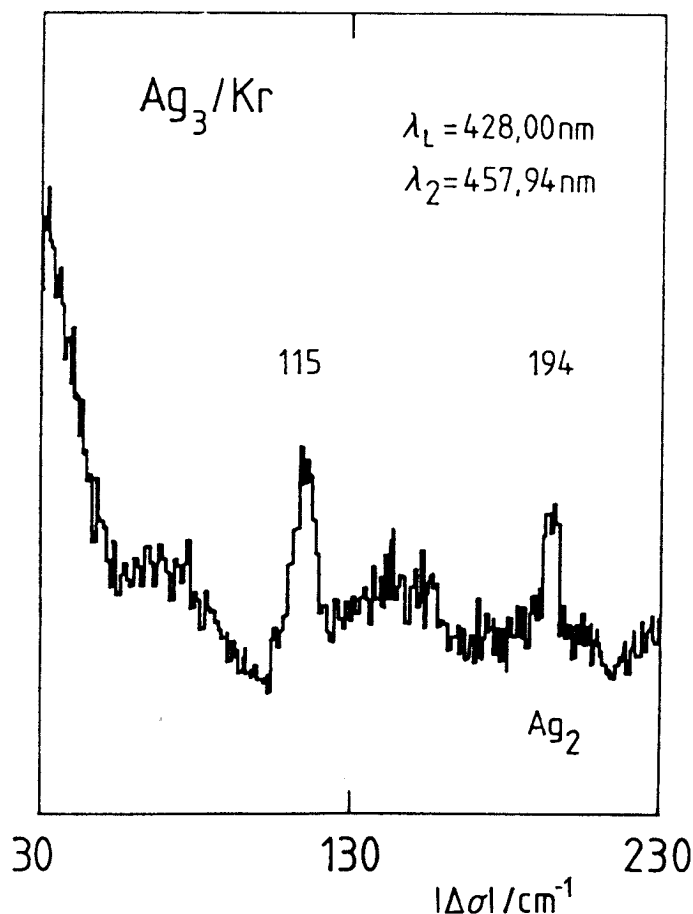


Abb. 4.43:

Präresonantes Raman-Spektrum einer Kr-Matrix bei Verwendung der beiden angegebenen Laserwellenlängen (Zweistahlverfahren). Die Linie bei 115cm^{-1} wird in Analogie zu Ag_3/Xe einem Trimer zugeordnet. Die Linie bei 194cm^{-1} ist die nicht- oder präresonante Ag_2 -Schwingung.

In Ar- und Ne-Matrizen konnten gezielte Raman-Untersuchungen an Silbertrimeren nicht durchgeführt werden, da korrespondierende niederenergetische Absorptionsbanden bisher nicht nachgewiesen worden sind. Bei Verwendung violetter Laserstrahlung ist in getemperten Ar-Matrizen im Zusammenhang mit Resonanz-Raman-Untersuchungen an Dimeren jedoch u. a. eine Raman-Linie bei 112cm^{-1} beobachtet worden. Diese Linie ist andeutungsweise in Abb. 4.14 zu sehen.

4.2.4 Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang

Die Ergebnisse der Trimerabsorptions- und -lumineszenzuntersuchungen sprechen für die Existenz je dreier verschiedener Ag_3 -Typen in Xe- und Kr-Matrizen mit unterschiedlich starker Instabilität gegenüber thermischer und optischer Anregung. Die Ag_3 -Typen sind durch optische Anregung reversibel ineinander überführbar. Dieser Effekt wird als Photoisomerisation gedeutet.

Die Messungen laserinduzierter Lumineszenz zeigen für jedes dieser Isomere eine charakteristische Emissionsbande, sowohl für Xe- als auch für Kr-Matrizen. Die Richtigkeit der Zuordnungen von Emissions- zu Absorptionsbanden in Kr-Matrizen wird durch die gleichartige Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Stokesschen Verschiebung aus Abb. 4.39 bekräftigt. Die den Absorptionsbanden bei 442nm in Xe- und bei 423nm in Kr-Matrizen zugeordneten Emissionsbanden zeigen ferner Doppelstrukturen bei $624/659\text{nm}$ und $478/490\text{nm}$. Die Bande bei 624nm in Xe-Matrizen ist (bei etwa 25K) schwächer ausgeprägt als die 659-nm -Emission. Die Spezies mit der 490-nm -Lumineszenz in Kr-Matrizen ist bei höheren Temperaturen instabil. Die Analogie dieser als zusätzlicher „trapping site“-Effekt interpretierbaren Emissionen ist ein Hinweis für den gleichartigen Ursprung dieser Fluoreszenzbanden.

Die Resonanz-Raman-Ergebnisse von $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}/\text{Xe}$ waren erst durch Verwendung eines zweiten Laserstrahls einer Wellenlänge im Bereich der $\text{Ag}_3^{''}$ -Absorption (475nm) zu erhalten. Die Stärke der Raman-Mode bei 111cm^{-1} in Xe-Matrizen zeigt eine Abhängigkeit von der Strahlungsleistung dieses zweiten Lasers, obwohl er zur Streustrahlung selbst nicht beiträgt. Der Farbstofflaser bewirkt dabei die Isomerisation des zu untersuchenden Silbertrimers, die der Hilfslaser (weitgehend) rückgängig macht. Damit wird eine Stabilisierung der Zahl der Streuzentren bewirkt.

Da diese Isomerisation einen reaktionskinetischen Vorgang darstellt, läßt sich die Kinetik durch eine Ratengleichung ausdrücken. Dabei wird zur Vereinfachung von nur zwei Reaktionsteilnehmern ausgegangen, was in erster Näherung er-

füllt ist, da die Konversion zu $\text{Ag}_3^{425\text{nm}}$ (Ag_3') und die Aggregation zu höheren Clustern weniger effizient ablaufen (Kap. 4.2.1.1).

Sei N'' die Zahl der streuenden Ag_3'' -Cluster (Absorption 442nm), N''' die der erzeugten Ag_3''' -Cluster. Dann gilt unter diesen Voraussetzungen

$$N_0 = N'' + N''' = \text{const} \quad (1)$$

Die Ratengleichung lautet dann

$$dN''/dt = -a N'' E'' + b (N - N'') E''' \quad (2)$$

Dabei ist a die Reaktionskonstante für die Reaktion $\text{Ag}_3'' \rightarrow \text{Ag}_3'''$, b die Konstante für die Rückreaktion. E'' und E''' sind die Laserbestrahlungsstärken für die jeweilige Trimerspezies. Diese Ratengleichung läßt sich durch einen Exponentialansatz lösen. Die stationäre Lösung ergibt

$$N'' = b N_0 E''' / (a E'' + b E'''). \quad (3)$$

Dieser Ausdruck ist proportional zur Stärke der Raman-Streustrahlung. Die Gleichung (3) geht für die Substitution $x = b E''' / a E''$ über in

$$N'' = N_0 / (1 + x^{-1}) = N_0 x / (x + 1). \quad (4)$$

Es ergibt sich ein asymptotischer Anstieg von N'' gegen N_0 für große x , d. h. für großes Verhältnis E'''/E'' .

Für $N'' = N_0/2$ ist $x = b E''' / a E'' = 1$ bzw. $b/a = E''/E'''$. D. h. über das Verhältnis der Bestrahlungsstärken bei $N''=N_0/2$ lassen sich Aussagen über das Verhältnis der Reaktionskonstanten b/a machen.

In Abb. 4.44 sind die experimentellen Daten einer Kurve aus Abb. 4.42 und eine angepaßte Funktion dargestellt, die bis auf eine additive Konstante der Gleichung (4) entspricht. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und theoretischem Verlauf ergab sich für ein Verhältnis $b/a=4$. Dies ist gleichbedeutend mit einer bevorzugten Rückreaktion. Die Reproduzierbarkeit des genauen Verlaufs dieser Abhängigkeit hängt sowohl von der Silberkonzentration, der Dauer des Temperns der Matrix und der dabei erreichte Maximaltemperatur, als auch von der absoluten Bestrahlungsstärke der beiden Laserstrahlen ab. In jedem Fall ist jedoch $b/a > 2,5$ beobachtet worden, sodaß die Rückreaktion stets bevorzugt ist. Das $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$ -Isomer ist also im Reaktionsgleichgewicht stets bevorzugt vorhanden. Daher ist auch nicht verwunderlich, daß unter gleichen Umständen Raman-Messungen im Stokes-Bereich des 476-nm-Laserstrahls bei Verwendung des Farbstofflasers als Hilfsstrahl kein Spektrum ergaben.

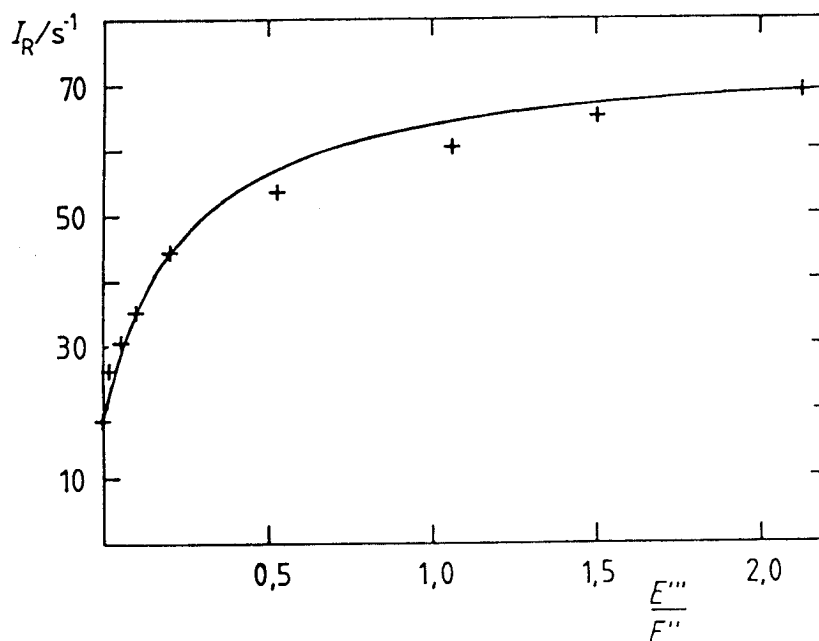


Abb. 4.44:

Theoretischer Verlauf des Ramansignals I_R von Silbertrimeren in Abhängigkeit vom Verhältnis der beiden Laserbestrahlungsstärken (E'''/E'') (durchgezogene Linie) im Vergleich mit experimentellen Daten (+) (s. Abb. 4.42). Die angepaßte theoretische Kurve entspricht bis auf eine additive Konstante der Abhängigkeit nach Gleichung (4). Es ergibt sich für das Verhältnis der Reaktionskonstanten ein Wert $b/a=4$.

Die ersten Resonanz-Raman-Daten von Silbertrimeren lassen keine Schlüsse auf die Symmetrie dieses Clusters zu, da mit Ausnahme der Mode bei 111cm^{-1} und der als resonante Mode interpretierten Bande bei etwa 38cm^{-1} bisher keine weitere Schwingungsmode identifiziert wurde. Eine Entscheidung, ob sich die breite Bande aufgrund einer externen Schwingung des Trimers gegen die Matrix oder aufgrund von internen Schwingungen innerhalb des Phononenspektrums ausgebildet hat, ist daher derzeit nicht möglich.

Für Ag_3/Kr ist eine präresonante Mode bei 115cm^{-1} mit Hilfe der Zweistrahltechnik gefunden worden. Sie ist möglicherweise das Pendant zur Linie bei 111cm^{-1} in Xe-Matrizen. Dies gilt entsprechend für eine Mode bei 112cm^{-1} in Ar-Matrizen, die im Zusammenhang mit Resonanz-Raman- und Lumineszenz-Untersuchungen beobachtet worden ist.

4.3 Höhere Cluster

4.3.1 Absorptionsspektroskopie

Die Zuordnung höherer Aggregate zu Absorptionsbanden gestaltet sich noch schwieriger als bei Silbertrimeren, da konzentrationsabhängige Messungen mit zunehmender Teilchengröße immer unsicherer werden und ein Vergleich mit Gasphasendaten nicht möglich ist. Die Komplexität beobachteter Ag_n -Absorptionsbanden ist aus Tab. 2.1 ersichtlich.

In diesem Kapitel wird über Absorptionsbanden im grünen bis fernen roten Spektralbereich berichtet, die höheren Aggregaten Ag_n $n \geq 4$ zugeordnet werden. Diese Zuordnungen sind teilweise in guter Übereinstimmung mit bisherigen Zuordnungen in der Literatur, müssen jedoch durch weitere Experimente abgesichert werden. Über einige Absorptionsbanden im gelben und roten Spektralbereich ist erst kürzlich auch von Mitchell und Ozin berichtet worden /39/. Weitere Absorptionsbanden im fernen Roten in Xe-Matrizen und Photosensibilität von Absorptionsbanden im Grünen in Xe- und Kr-Matrizen sind erstmals nachgewiesen worden.

In Xe-Matrizen erscheinen bei Konzentrationserhöhung oder Tempern unmittelbar nach den Trimerabsorptionsbanden eine Grünabsorption bei 557nm mit einer Schulter bei etwa 535nm (Abb. 4.45a, 4.46a). Diese Bande ist von Schulze et al. aufgrund konzentrationsabhängiger Absorptionsuntersuchungen /44,45/ Ag_4 , die kurzweilige Schulter jedoch Ag_6 zugeordnet worden (Tab. 2.1). Die Zuordnung zu Ag_4 ist in guter Übereinstimmung mit neuesten SCF-X α -SW-Rechnungen für ein tetraedrisches Ag_4 -Molekül /65/ (niedrigstenergetischer Übergang bei 550nm). Für ein lineares Silbertetramer werden dagegen Übergänge bei 1070nm und etwa 370nm errechnet.

Wegen der großen Diskrepanz der Lage der 535-nm-Bande zu den abgeschätzten Werten für den niedrigsten Elektronenübergang aus Modellrechnungen für Ag_6 (660nm) /26,66/, des gemeinsamen Auftretens und der Nähe zur 557-nm-Bande, wird in dieser Arbeit die Zuordnung zu einem anderen Isomer oder Einfangplatz von Ag_4 vorgeschlagen.

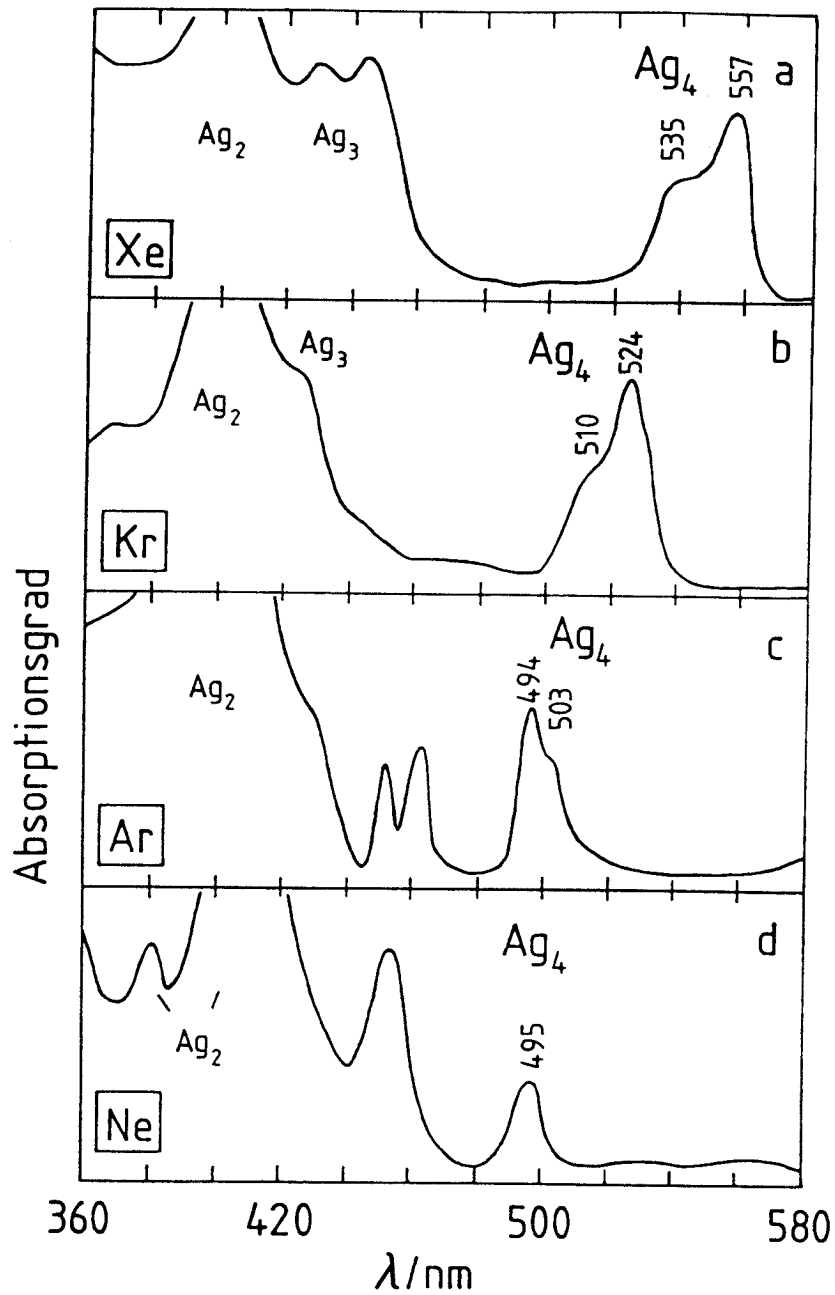


Abb. 4.45:

Absorptionsspektren von Silberaggregaten in den vier Edelgasmatrizen
 Die gekennzeichneten Absorptionsbanden zwischen 494nm und 557nm werden
 Ag_4 -Clustern zugeordnet. Nähere Beschreibung im Text.

Für die Schulter bei 535nm ist eine ähnliche photoinduzierte Interkonversion nachgewiesen worden, wie bei $\text{Ag}_3/\text{Xe}, \text{Kr}$. Bei Einstrahlung mit 530nm (Abb. 4.46b) ist das Ausbilden einer neuen Absorptionsbande bei 485nm bei gleichzeitigem Verschwinden der Schulter bei 535nm beobachtet worden. Die zusätzliche Verstärkung der 557-nm-Bande ist jedoch zu gering um als gesichert angesehen werden zu können. Die der 535-nm-Absorption zugehörige Spezies ist also photosensibel und konvertiert unter Einstrahlung zu einer höherenergetisch absorbierenden Spezies.

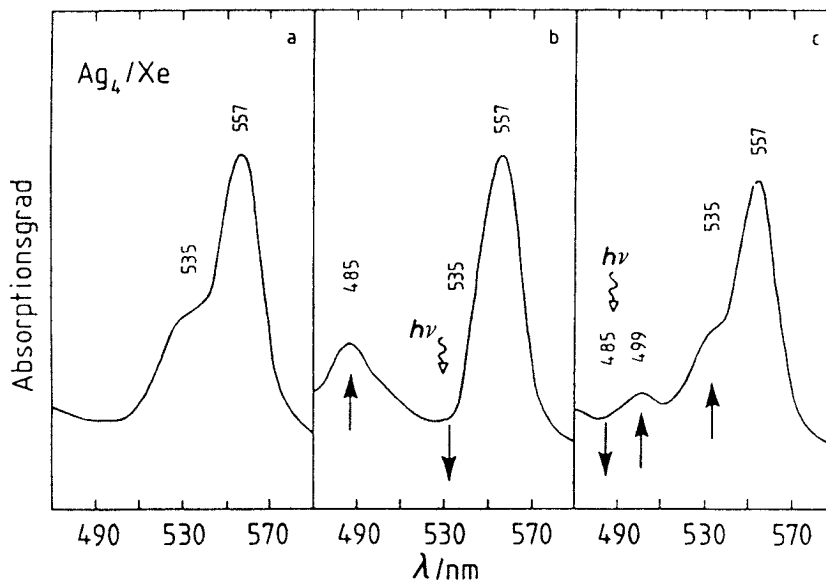


Abb. 4.46:

Photoinduzierte Konversion der 535-nm-Absorptionsbande von Ag_4/Xe

- a: Absorptionsspektrum von Ag_4 im niederenergetischen Bereich vor Lasereinstrahlung
- b: Spektrum nach Lasereinstrahlung mit 530,87nm. Die Schulter bei 535nm ist verschwunden, und eine neue Bande bei 485nm erscheint im Spektrum.
- c: Anschließende Einstrahlung mit 487,98nm läßt weitgehend die Absorptionsschulter bei 535nm zurückkehren und die Bande bei 485nm verschwinden. Die verbleibende schwache Bande bei 499nm könnte schon vorher unter der 485-nm-Bande verborgen gewesen sein.

Dieser Prozeß ist wiederum weitgehend reversibel, denn Einstrahlung mit 488nm in die neue Absorptionsbande bewirkt ein Verschwinden derer sowie das Wiederscheinen der Schulter bei 535nm (Abb. 4.46c). Es bleibt jedoch eine schwache Bande mit Piklage bei etwa 499nm zurück. In einem Zweistrahlexperiment könnte sich eine der beiden Spezies z. B. für Raman-Messungen stabilisieren lassen. Für eine direkte Laseranregung der Bande bei 557nm steht für die Zukunft ein Farbstofflaser mit Rhodamin 110 zur Verfügung.

In Kr-Matrizen (Abb. 4.45b) liegen entsprechende Grünabsorptionen bei

510/524nm. Sie sind in Form und Stärke ähnlich den Grünabsorptionen in Xenon und haben daher wahrscheinlich die gleiche Spezies als Ursprung (Ag_4). Die unterschiedliche Lage ist dem Matrixeinfluß zuzurechnen. Die Banden treten jedoch in Spuren schon bei Silberkonzentrationen von unter 1% auf und sind wesentlich stabiler gegenüber direkter Lasereinstrahlung als Ag_4/Xe . Jedoch können auch die Absorptionsbanden in Kr-Matrizen durch Laseranregung reduziert werden. Mit dem Verschwinden der 524-nm-Bande bei 520-nm-Anregung tritt eine neue Absorption bei 475nm auf. Dies ist ähnlich dem Verhalten von Ag_4/Xe . Auch die Schulter bei 510nm ist photosensibel, jedoch konnte bisher keine Reversibilität nachgewiesen werden.

In Ar-Matrizen (Abb. 4.45c) liegen entsprechende Absorptionsbanden bei 494/503nm, in Ne-Matrizen wird eine Bande bei 495nm beobachtet (Abb. 4.45d).

Bei weiterer Konzentrationserhöhung oder Tempern von Matrizen erscheint eine weitere, meist schwache Absorptionsbande bei 496nm in Xe-, 480nm in Kr-, 451/462nm in Ar- und 452nm in Ne-Matrizen (Abb. 4.47). Sie ist in Einzelfällen in der Literatur Ag_5 zugeordnet worden [43-45]. Diese Bande ist photosensibel aber thermisch stabil. In Xe-Matrizen verstärkt sich die entsprechende Absorption bei längerem Tempern der Matrix auch dann noch, wenn die Ag_4 zugeordneten Banden wegen fortschreitender Aggregation bereits abnehmen. Dieses Verhalten deutet auf einen höheren Cluster als Ag_4 hin und bestärkt die mögliche Zuordnung zu Ag_5 .

Nach Tempern von Silber-Edelgas-Matrizen (bei Xenon auch in frischen Matrizen bei 25K bei etwa 3% Silbergehalt) oder nach langzeitiger Lasereinstrahlung sind auch Rotabsorptionen beobachtet worden. Sie sind breit und unstrukturiert mit einer Piklage bei 625nm in Xe-, 605nm in Kr- und 585nm in Ar-Matrizen (Abb. 4.47). In Xe-Matrizen sind sogar Absorptionsbanden bei 700nm und 760nm beobachtet worden (Abb. 4.47). Sämtliche beobachteten Absorptionsbanden höherer Mikrocluster sind in Tab. 4.6 zusammengestellt. Die hier vorgeschlagenen Zuordnungen beobachteter Absorptionsbanden von Silberaggregaten sind, mit Ausnahme für Ag_5 , in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen theoretischer Daten [26,65,66], die in Tab. 4.6 mit aufgeführt sind.

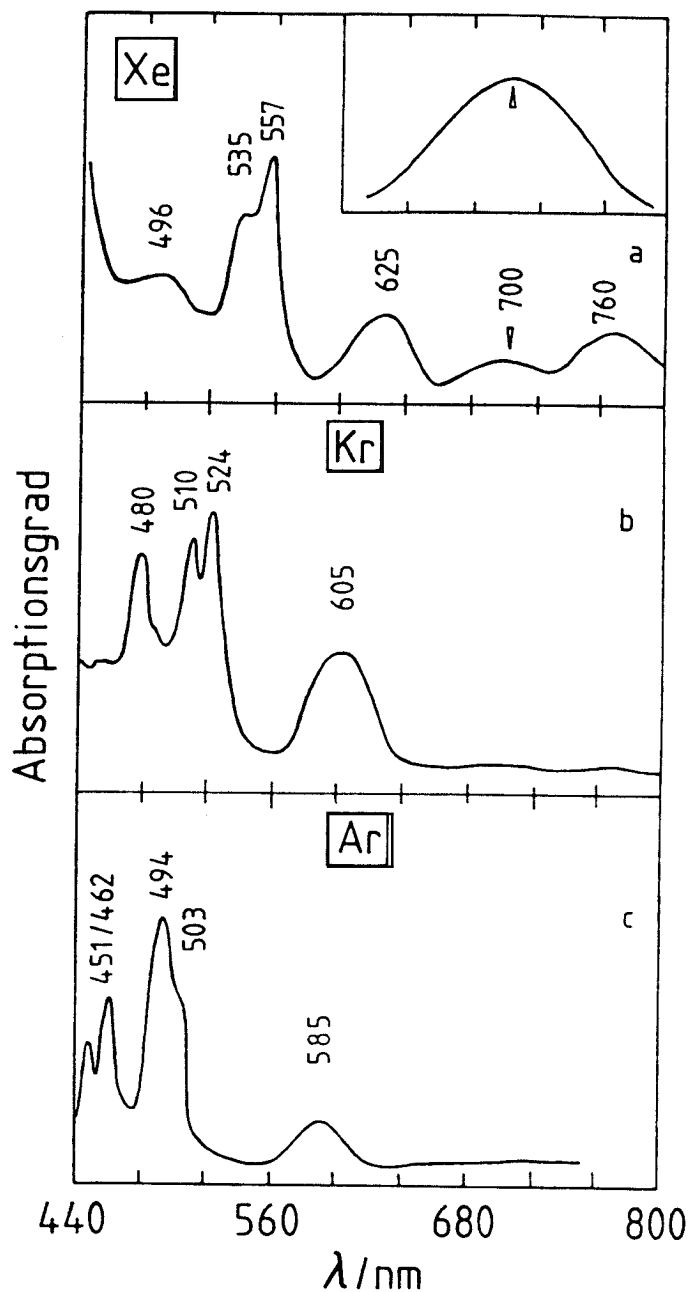


Abb. 4.47:

Absorptionsspektren höherer Silbermikrocluster

a: Xe-Matrix

Neben den starken Banden bei 535/557nm, die Ag_4 zugeordnet werden, treten Rotabsorptionen auf. Bei der Bande bei 625nm könnte es sich im Vergleich mit Daten theoretischer Modellrechnungen [26,66] um Ag_6 handeln.

Die Absorptionsbanden bei 625nm, 700nm und 760nm können nach Tempern und längerer Lasereinstrahlung zu einer einzigen Bande mit einer Halbwertsbreite von 90nm (Einsatz oben rechts) verschmelzen.

b: Entsprechendes Spektrum einer Kr-Matrix

c: Entsprechendes Spektrum einer Ar-Matrix

Die entsprechenden Absorptionsbanden sind für die Edelgase in der Reihe Xe-Kr-Ar druchweg blauverschoben.

Tabelle 4.6:

Absorptionsbanden (λ/nm) höherer Silberaggregate Ag_n in Edelgasmatrizen

Gas \ n	4	5	6	7
Xe	485, ^a 535, 557	496	625	700, 760
Kr	475, ^b 510, 524	480	605	
Ar	494, 503	451/462	585	
Ne	495	452		
berechnet	517 ¹ (450-) 550 ²	581 ¹	664 ¹	800 ¹

1: aus /26, 66/

2: tetraedrisches Molekül /65/

a: nach Einstrahlung mit 530,87nm

b: nach Einstrahlung mit 520,83nm

4.3.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Von höheren Silberaggregaten (Ag_n , $n \geq 4$) wird ebenfalls Fluoreszenz bei Laseranregung beobachtet. Wenn Emissionsbanden des einen Aggregats mit Absorptionsbanden eines anderen überlappen, kann Reabsorption auftreten. Die Reabsorption der laserinduzierten Fluoreszenz führt dann ihrerseits zu einer Emission im längerwelligen Spektralbereich. Die Zuordnung von Emissionsbanden zu Absorptionsbanden höherer Aggregate wird durch das Auftreten von Lumineszenz nach Reabsorption erschwert, da dadurch das Anregungsprofil dieser Lumineszenzen in einen Energiebereich erweitert wird, wo direkte Anregung nicht mehr möglich sein sollte. Daher ist eine Absicherung der Zuordnung solcher Lumineszenzbanden durch Variation der Anregungswellenlänge im Bereich der Absorptionsbanden höherer Silbermikrocluster notwendig, um auf diese Weise das Anregungsprofil abzutasten.

In diesem Kapitel wird über erstmals beobachtete laserinduzierte Lumineszenz von höheren Silberaggregaten ($n \geq 4$) berichtet. Die Vielzahl der auftretenden Fluoreszenzbanden übersteigt die der auflösbaren Absorptionen, sodaß bei ähnlichen, eng beieinanderliegenden Lumineszenzbanden mehrere Einfangplätze derselben Spezies vermutet werden können, die sich in den Absorptionsspektren nicht als Aufspaltung zeigen.

In Xe-Matrizen wird bei violetter Anregung, wie in Kap. 4.2.2.1 berichtet, eine schwache Lumineszenz im nahen IR bei 845nm beobachtet. Sie tritt nur auf, wenn in den Absorptionsspektren eine meßbare Absorption im Grünen (Ag_4) auftritt und Reabsorption von laserangeregter Grünlumineszenz (Ag_3') beobachtet wird. Dies läßt eine Korrelation der IR-Emission mit den Ag_4 zugeordneten Absorptionsbanden vermuten. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, daß die Emission auch bei 514-nm- und 530-nm-Anregung (Abb. 4.48), jedoch nicht mehr bei 568-nm-Anregung beobachtet worden ist. Die Asymmetrie dieser Emissionsbande wird durch den steilen Abfall der Multipliemerempfindlichkeit oberhalb von 850nm (Anhang 1) bewirkt. – In Abb. 4.48 ist darüberhinaus eine weitere Emission bei etwa 640nm zu sehen. Eine genauere Korrelation dieser beiden Emissionen mit den Grünabsorptionsbanden bei 535/557nm wird in Zukunft durch den Einsatz des Farbstofflasers mit Rhodamin 110 möglich sein.

Weitere schwache Fluoreszenzbanden sind beobachtet worden, die nicht mit Absorptionsbanden in Korrelation gebracht werden konnten. Sie sind in Tab. 4.7 zusammen mit den Anregungswellenlängen aufgeführt.

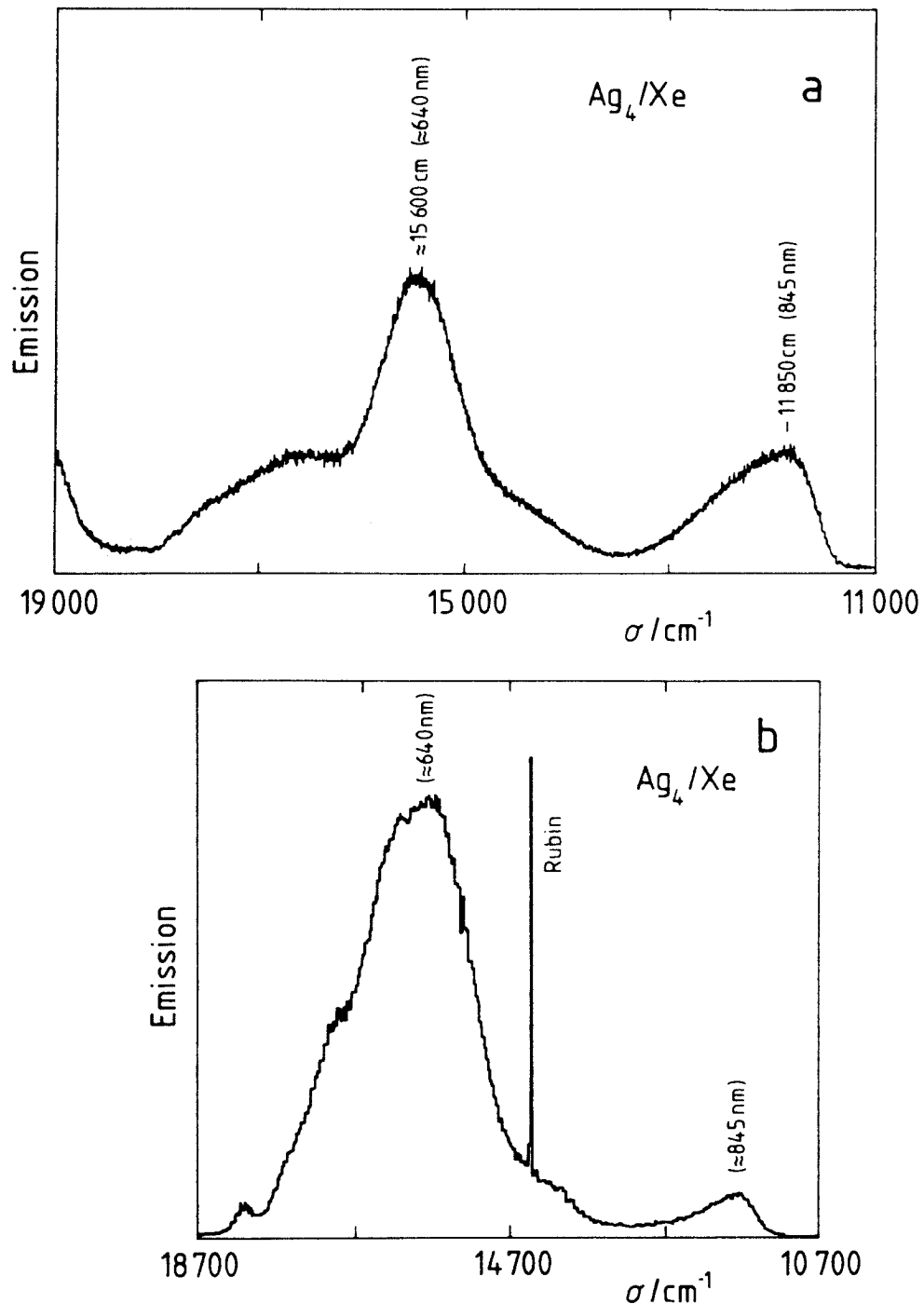


Abb. 4.48:

Lumineszenzspektren von Ag/Xe -Matrizen bei Laseranregung im Grünen

a) Anregungswellenlänge 514,52 nm

b) Anregungswellenlänge 530,87 nm

Spektrum a wurde unter Verwendung eines Kupfersubstrats aufgenommen, daher tritt auch keine Rubinemission auf.

Die Asymmetrie der Bande in nahen IR ist auf die abnehmende Multiplierempfindlichkeit zurückzuführen (Die Spektren sind nicht auf die Multipliercharakteristik korrigiert).

Die mögliche Zuordnung der gekennzeichneten Emissionsbanden zu Ag_4 wird im Text diskutiert.

Zur Anregung der Ag_4 -Fluoreszenz in Kr-Matrizen wurde in die Absorptionsbanden bei 510/524nm direkt eingestrahlt (496nm, 501nm, 514nm, 520nm, 530nm). Es treten dabei mehrere Emissionsbanden und Schultern (535nm, 543nm, 558nm, 625nm) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge auf. Die Spektren sind in Abb. 4.49 dargestellt. Die Emission, die in Abb. 4.49c als Schulter bei 535nm auftritt,

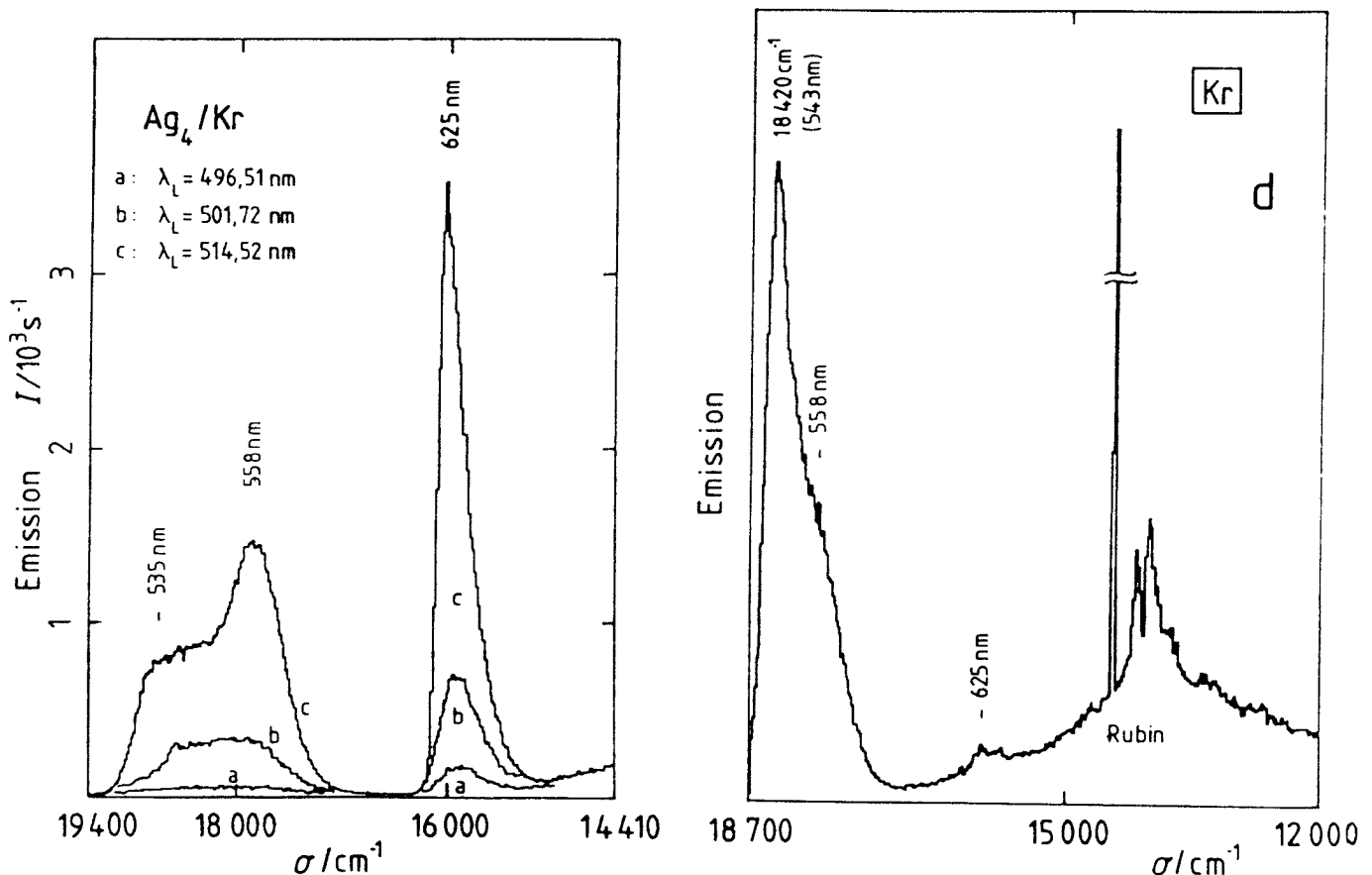


Abb. 4.49:

Laserinduziertes Lumineszenzspektren von Ag_4/Kr für verschiedene Anregungswellenlängen bei gleichbleibender Bestrahlungsstärke (a-c).

a: Spektrum bei 496,51-nm-Laseranregung. Die Emissionen bei etwa 550nm und 625nm sind schwach.

b: Verstärkte Emission bei Anregung mit 501,72nm.

c: Relativ starke Emission bei Anregung mit 514,52nm. Eine zusätzliche Bande bei 558nm hat sich ausgebildet. Das Emissionsspektrum bei Anregung mit 520nm unterscheidet sich von diesem nicht wesentlich.

d: Lumineszenzspektrum bei Anregung mit 530,87nm.

Die Rotemission bei 625nm ist kaum noch anregbar. Die Grünemission bricht unterhalb von 540nm abrupt ab. Daraus kann auf mehrere Beiträge zu der breiteren Emission bei etwa 550nm in Abb. a,b geschlossen werden.

zeigt eine sehr geringe Stokes-Verschiebung. Die Rotemission bei 625nm tritt bei Anregung mit 530nm (Abb. 4.49d) nur noch sehr schwach auf, und die Grünemission bricht unterhalb von 540nm abrupt ab. Die Abhängigkeit der Emissionen von der Anregungswellenlänge erlaubt hier eine eindeutige Korrelation mit den Ag_4 zugeordneten Absorptionsbanden bei 510/524nm. Eine weitergehende Differenzierung ist derzeit nicht mit Sicherheit möglich, jedoch scheint die 625-nm-Emission eher mit der Absorptionsbande bei 510nm korreliert zu sein, als mit der 524-nm-Bande, da sie mit 530-nm-Laserstrahlung nicht mehr anregbar ist.

Die Emission bei 625nm ist schon aus den Dimerlumineszenzspektren (Abb. 4.7/4.8) bekannt. Sie tritt dort infolge Reabsorption auf. Daher ist sie im Vergleich zur Dimer-Emission schwach. – In ungetemperten Kr-Matrizen ist eine Doppelstruktur in der Rotemission bei 625/638nm beobachtet worden (Abb. 4.36). Es könnte sich dabei um die Emission von Ag_4 auf unterschiedlichen Einbauplätzen der Kr-Matrix handeln. Die Emissionsbanden bei 625/638nm zeigen in Abb. 4.50 zusätzliche Strukturen bei höherer Auflösung, ähnlich einer angedeuteten Schwingungsaufspaltung. Diese Schultern haben von den Hauptemissionen einen Abstand von $(120 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$. Die Deutung als Schwingungsfeinstruktur wird durch Raman-Messungen (Kap. 4.3.3) bekräftigt. Die in Kr-Matrizen beobachteten Emissionsbanden sind in Tabelle 4.8 zusammengefaßt.

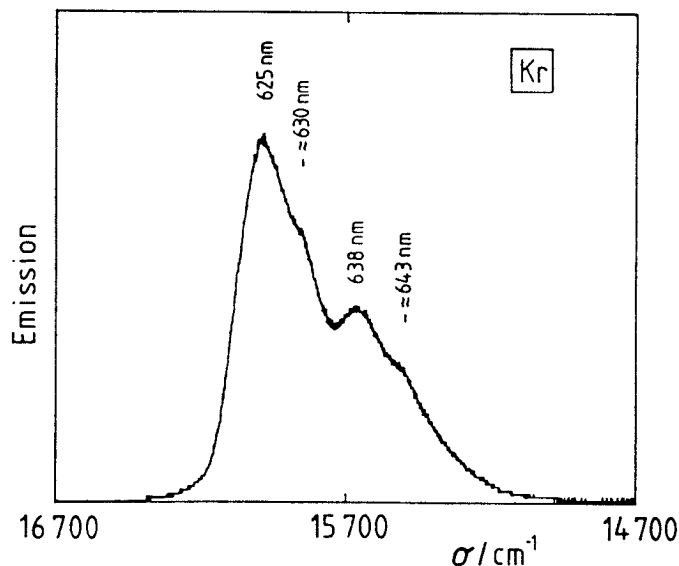


Abb. 4.50:

Lumineszenzspektrum von Ag_4/Kr nach Reabsorption von Dimerlumineszenz. Laserwellenlänge 415,45nm, spektrale Spaltbreite des Monochromators 4 cm^{-1} .

Die Banden bei 625nm und 638nm gehören möglicherweise zwei Einfangplätzen von Ag_4 . Die Schultern bei 630nm und 643nm werden als Schwingungsfeinstruktur interpretiert. Der Abstand der Schultern von der zugehörigen Hauptemissionsbande beträgt $(120 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$.

Raman-Messungen (Kap. 4.3.3) ergaben eine Schwingungsmode bei dieser Wellenzahl und bestärken somit die Interpretation als Schwingungsfeinstruktur.

In Ar-Matrizen werden bei 406-nm- und 413-nm-Anregung neben den Dimerlumineszenzbanden Emissionen bei 528nm, 609nm und 685nm beobachtet (Abb. 4.9/4.10). Die Emission im fernen Roten fällt zwar mit der Rubin-Fluoreszenz zusammen, kann aber aufgrund von Form und Stärke eindeutig einer überlagerten Emission eines Silberaggregats zugeschrieben werden. Eine Zuordnung zu einem konkreten Cluster oder einer Absorptionsbande ist derzeit nicht möglich. Die Lumineszenzbanden bei 528nm und 609nm (Abb. 4.9/4.10) sind auch bei 488-nm- und 514-nm-Anregung beobachtet worden. Sie sind hinsichtlich Breite, angedeuteter Schwingungsfinstruktur und Lage sehr ähnlich den Emissionen bei 535/558nm und 625nm in Kr-Matrizen. Dies sind Hinweise, die auf den gleichen Ursprung dieser Emissionen hindeuten (Ag_4) und eine Korrelation mit den Absorptionsbanden bei 494/503nm rechtfertigen.

In Ne-Matrizen sind Fluoreszenzmessungen nur im Rahmen der Dimeruntersuchungen durchgeführt worden. Die dort auftretende 602-nm-Emission (Abb. 4.12) kann wiederum aufgrund von Form, Stärke und Lage dem gleichen Ursprung zugesprochen werden wie die Banden bei 609nm in Ar- und bei 625nm in Kr-Matrizen. Bei der schwachen Emission bei 515nm in Abb. 4.12 könnte es sich um das Pendant zu den Emissionen bei 535/558nm in Kr- und 528nm in Ar-Matrizen handeln. – Die schwache Emission bei 408nm in Abb. 4.12 kann derzeit nicht sicher zugeordnet werden. Da sie bei 406-nm-Anregung nicht mehr auftritt, muß sie zu einer Spezies gehören, deren Absorptionsbande zwischen 360 und 390nm liegt, möglicherweise $\text{Ag}_2^{382\text{nm}}$. – Die Emission im nahen IR bei 810nm (Abb. 4.12) zeigt eine deutliche Schulter bei etwa 850nm. Diese Doppelbande läßt sich als „trapping site“-Effekt einer bisher nicht näher identifizierten Spezies deuten.

Die beobachteten Fluoreszenzbanden in Ar- und Ne-Matrizen sind in Tabelle 4.9/4.10 zusammengefaßt.

Tabelle 4.7:

Laserinduzierte Lumineszenzbanden in Xenon-Matrizen

λ_L / nm	λ_{em} / nm											
350	375 (vw)	480 (w-s)	550 (m-vs) ¹						680 (vs)			
356	375 (vw)	480 (m-s)	550 (m-vs) ¹						680 (s)		845 (vw)	
406		480 (vs)	555 (s-vs) ¹						659 (vw)		845 (vw)	
413		480 (m/s)	555 (m-vs) ¹		624 (w) ²				659 (w-s)		845 (w)	
415		480 (w/m)	555 (m-vs) ¹						659 (w-s)		845 (w)	
420	460 (vw)	480 (w)	555 (s-vs) ¹						659 (m)		845 (w)	
425	460 (w/m)		555 (vs) ¹						659 (m/s)		845 (w)	
443	460 (w)	510 (w)			624 (w) ²				659 (m)		760 (vw)	
457		505 (w)		616 (w) ²	624 (w/m) ²				659 (m)		760 (vw)	
468		510 (m)		600 (w) ²	620 (w) ²				659 (w)			
475									≈ 660 (vw)		760 (w/m)	
476			555 (vw) ¹		620 (vw) ²				≈ 660 (vw)		760 (w/m)	
483								648				
488								640 (w)		≈ 735 (w)		
491								640 (w)			845 (w)	
496				600 (vw)				650 (vw)			845 (w)	
514				600 (w)				640 (m)			845 (w/m)	
530								640 (m)			845 (w)	
	Ag_n	Ag_n	Ag_2	Ag_n	Ag_1/Ag_3	Ag_n	Ag_3	Ag_4	Ag_3	Ag_1	Ag_3	Ag_4

1: Reabsorption bei 535/557nm möglich

2: Reabsorption bei 625nm möglich

vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittelstark, s: stark, vs: sehr stark

Tabelle 4.8:

Laserinduzierte Lumineszenzbanden in Krypton-Matrizen

λ_L / nm	λ_{em} / nm											
350,7	380 (w)	454 (s)	483 (w)			505 (vs)	558 (w)		625 (m)			
406,7			485 (vs)				558 (w)		625 (w)		638 (w) ⁺	
406,7 ^t		454 (s)	478 (m/s)			505 (s)			625 (w/m)			
413/415			485 (vs)				558 (vw)		625 (w)			
425	445 (m)		485 (s)				558 (vw)		625 (w)		638 (w) ⁺	
425 ^t	445 (m)		478 (m)	490 (m) ⁺			560 (w)		625 (s)			
431 ^t	445 (m)		478 (m/s)	490 (m/s) ⁺				563 (w)	625 (m)			
446,5								563 (vw)	625 (vw)			
476					499 (vw)			563 (vw)	625 (vw)			
488							550 (w)		625 (w)			
496							550 (w)		625 (w)			
501							550 (w/m)		625 (m)			
514/520							535/558 (m)		625 (m/s)			
530							543 (w)					
	Ag_n	Ag_3	Ag_2	Ag_3	Ag_3	Ag_n	Ag_2	Ag_4	Ag_3	Ag_4	Ag_4	

t: getemperte Matrix

+: thermisch instabil

vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittelstark, s: stark, vs: sehr stark

Tabelle 4.9:

Laserinduzierte Lumineszenzbanden in Argon-Matrizen

λ_L /nm	λ_{em} /nm			
406	465/480 (vs)	528 (w)	609 (m)	
406 ^t	465 (s)	528 (vw)	609 (w)	685 (w)
413/415	465/480 (vs)	528 (vw)	609 (w)	685 (vw)
457	480			
488		528 (w)	609 (w)	
514		528 (w)	609 (m)	
	Ag ₂	Ag ₄	Ag ₄	Ag _n

t: getemperte Matrix

vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittelstark, s: stark, vs: sehr stark

Tabelle 4.10:

Laserinduzierte Lumineszenzbanden in Neon-Matrizen

λ_L /nm	λ_{em} /nm					
350	365 (vs)	408 (w)	440 (vs)	515 (vw)	602 (m/s)	810/860 (m)
356	365 (vs)		440 (s)		602 (w)	810 (vw)
406/415			440 (vs)		602 (w)	810 (vw)
433			440 (vs) ^a		602 (w)	
	Ag ₂	Ag _n	Ag ₂	Ag ₄	Ag ₄	Ag _n

vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittelstark, s: stark, vs: sehr stark

a: aufgelöste Schwingungsfeinstruktur

4.3.3 Raman-Spektroskopie

In den verschiedenen Edelgasmatrizen sind eine Reihe nicht- oder präresonanter Schwingungsmoden durch Raman-Streuung bei Verwendung unterschiedlicher Laserwellenlängen beobachtet worden, die nicht eindeutig in Korrelation mit Aggregatgrößen oder Absorptionsbanden gebracht werden konnten. Es handelt sich dabei um Schwingungsmoden höherer Silbermikrocluster (Ag_n , $n \geq 4$) oder um nicht identifizierte Trimerschwingungsmoden.

Eine auffällige Wellenlängenabhängigkeit zeigen drei Raman-Linien in Xe-Matrizen bei Verwendung von Laserstrahlung zwischen 480nm und 500nm (Farbstoff-Laser mit Coumarin 102). Es werden Moden bei 111cm^{-1} , 123cm^{-1} und 158cm^{-1} ($\pm 2\text{cm}^{-1}$) beobachtet (Abb. 4.51). Mit zunehmender Wellenlänge werden die beiden erstgenannten Moden immer schwächer, während sich die 158-cm^{-1} -Linie verstärkt.

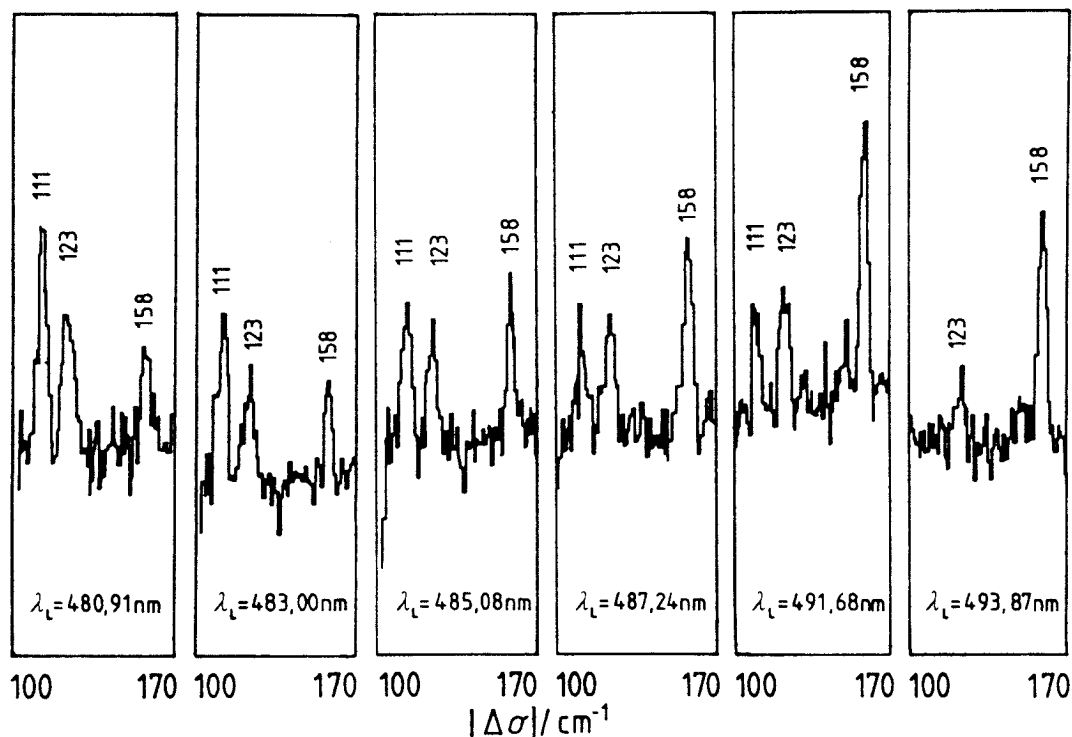


Abb. 4.51:

Wellenlängenabhängigkeit dreier Raman-Linien in Xe-Matrizen für die angegebenen Wellenlängen (λ_L) des Farbstofflasers (Coumarin 102).

Die Linie bei 111cm^{-1} ist die in Kap. 4.2.3 identifizierte Mode von $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$. Während die Moden bei 111cm^{-1} und 123cm^{-1} in diesem Wellenlängenbereich schwächer werden, wird die Linie bei 158cm^{-1} intensiver.

Die Raman-Linie bei 158cm^{-1} wird auch bei Anregung mit 415nm beobachtet (Abb. 4.52). Daher ist eine sichere Korrelation dieser Mode mit einer bestimmten Absorptionsbande derzeit nicht möglich.

Die Linie bei 111cm^{-1} ist die durch Resonanz-Raman-Untersuchungen $\text{Ag}_3^{442\text{nm}}$ zugeordnete Mode, die im Wellenlängenbereich zwischen 460nm und 490nm ein präresonantes Verhalten zeigt. Ähnlich verhält sich die bisher nicht identifizierte Linie bei 123cm^{-1} . Die Linie bei 158cm^{-1} wird am stärksten bei etwa 495-nm -Laserstrahlung, ist aber auch recht stark bei kürzerer Wellenlänge (415nm) beobachtet worden (Abb. 4.52). Daher ist eine sichere Zuordnung derzeit nicht möglich.

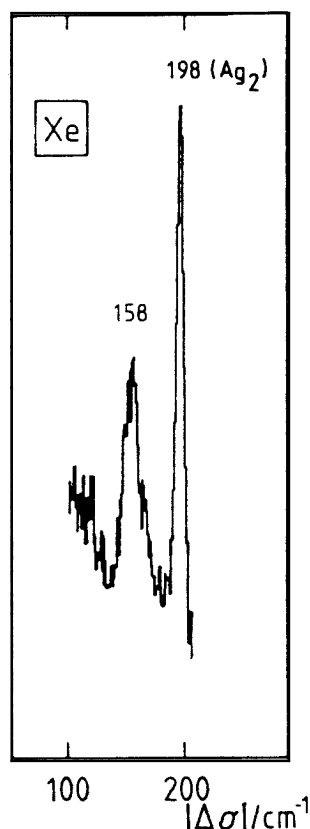


Abb. 4.52:

Raman-Spektrum einer frischen Xe-Matrix bei Verwendung von 415-nm -Laserstrahlung. Es wird eine recht starke, bisher nicht identifizierte Mode bei 158cm^{-1} beobachtet. Die Linie bei 198cm^{-1} ist die resonante Dimerstreckschwingung.

An Kr-Matrizen ist versucht worden, Resonanz-Raman-Streuung bei Einstrahlung im Bereich der Grünabsorptionen (Ag_4) zu messen. Erste Ergebnisse (Abb. 4.53) zeigen auf der kurzwelligen Flanke einer Lumineszenz eine präresonante Raman-Linie bei $(120 \pm 2)\text{cm}^{-1}$. Wegen der früh einsetzenden Lumineszenz waren bisher weitere Raman-Linien nicht zu beobachten. Bei der 120-cm^{-1} -Linie könnte es sich um dieselbe Mode handeln, die Schulze et al. in nichtresonanten, konzentrationsabhängigen Messungen beobachtet und Ag_3 zugeordnet haben [44,45,60]. In Gegenwart deutlicher Trimerabsorption bei 423nm ist auch durchweg eine deutliche Grünabsorption bei 524nm vorhanden, sodaß aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit allein nicht entschieden werden kann, ob es sich um eine Ag_3 - oder eine Ag_4 -Schwingung handelt. Infolge der Ergebnisse Resonanz-Raman-spektroskopischer Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann jedoch die Aussage getroffen werden, daß bei Einstrahlung im Bereich der Trimerabsorptionsbande in Kr-Matrizen (Kap. 4.2.3.2) eine Raman-Linie bei 115cm^{-1} , bei Einstrahlung im Bereich der Ag_4 zugeordneten Absorptions-

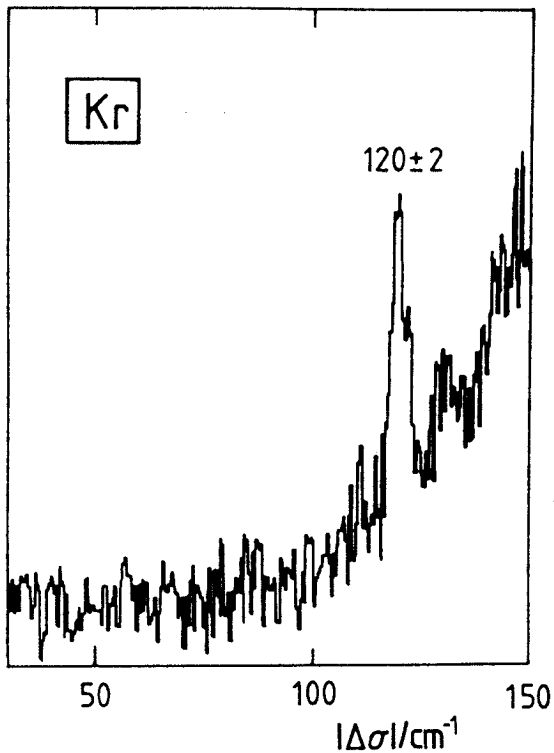


Abb. 4.53:

Präresonantes Raman-Spektrum einer Kr-Matrix unter Verwendung der 514-nm-Laserlinie des Ar^+ -Lasers.

Integrationszeit 20min ($10\text{s}/\text{cm}^{-1}$).

Die Linie bei 120cm^{-1} liegt auf der kurzwelligen Flanke einer ansteigenden Lumineszenz. Infolge der Wahl der Laserwellenlänge kann eine Korrelation dieser Mode mit den Ag_4 zugeordneten Absorptionsbanden (510/524nm) vermutet werden.

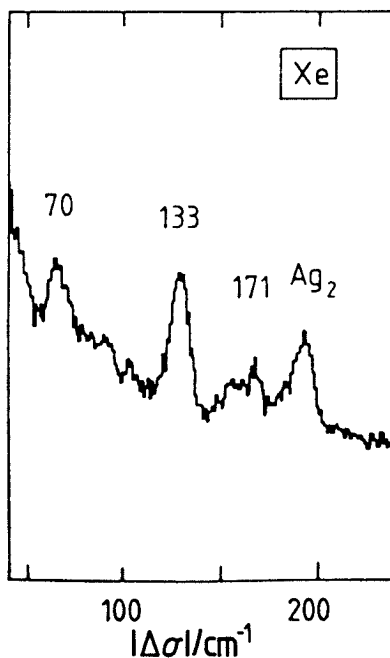


Abb. 4.54:

Raman-Spektrum einer Xe-Matrix unter Verwendung von 350,74-nm-Laserstrahlung.

Integrationszeit 110min.

Neben der Dimerschwingung werden drei weitere Moden bei 70cm^{-1} , 133cm^{-1} und 171cm^{-1} ($\pm 2\text{cm}^{-1}$) beobachtet.

Sie können derzeit keiner konkreten Clusterergröße zugeordnet werden.

banden eine Raman-Linie bei 120cm^{-1} beobachtet worden ist. – Darüber hinausgehende Korrelationen werden erst durch weitere Messungen, eventuell mit Hilfe der Zweistrahltechnik, möglich.

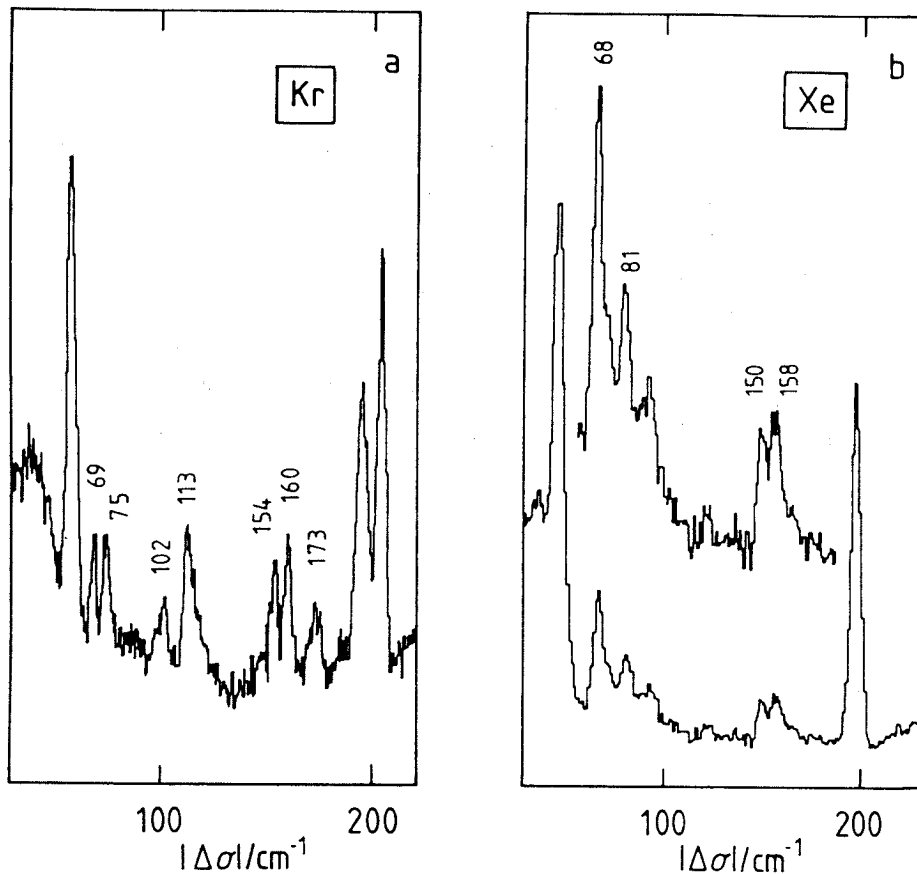


Abb. 4.55:

Vergleich der Raman-Spektren einer Kr-Matrix ($\lambda_L=406,74\text{nm}$) und einer Xe-Matrix ($\lambda_L=413,13\text{nm}$). Die nicht gekennzeichneten Linien sind interne und lokale Moden von Silberdimeren. Die Moden höherer, bisher nicht identifizierter Aggregate treten im Spektrum der Kr-Matrix stärker auf, da sie getempert worden ist.

Aufgrund der Lage von Moden, die in beiden Spektren auftreten, kann auf Paare äquivalenter Moden bei $69/68\text{cm}^{-1}$, $75/81\text{cm}^{-1}$, $154/150\text{cm}^{-1}$ und $160/158\text{cm}^{-1}$ geschlossen werden.

Durch Vergleich ähnlicher Raman-Spektren für Matrizen verschiedener Edelgase können Parallelen auch dann aufgezeigt werden, wenn konkrete Zuordnungen zu Aggregatgrößen oder Absorptionsbanden noch nicht möglich sind. Dies soll am Beispiel zweier Spektren von Ag/Kr- und Ag/Xe-Matrizen erläutert werden. Abb. 4.55a zeigt das Raman-Spektrum einer getemperten Kr-Matrix bei Verwendung von 406-nm-Laserstrahlung, Abb. 4.55b das Spektrum einer frischen Xe-Matrix bei 413-nm-Strahlung. Neben den nicht gekennzeichneten starken lokalen und internen Dimerschwingungen sind Linien bei $69/68\text{cm}^{-1}$, $75/81\text{cm}^{-1}$, $154/150\text{cm}^{-1}$ und $160/158\text{cm}^{-1}$ für die Kr/Xe-Matrix zu erkennen. Scheinbar handelt es sich

paarweise um äquivalente Moden gleicher Spezies für verschiedene Edelgasmatrizen. Die der Moden bei 102cm^{-1} und 173cm^{-1} in Krypton entsprechenden Moden in Xenon treten in diesem Spektrum nicht auf. Bei einer Laserwellenlänge von 350nm ist jedoch, wie Abb. 4.54 zeigt, eine Linie bei 171cm^{-1} beobachtet worden. Die Linie bei 113cm^{-1} in Kr-Matrizen ist möglicherweise eine Überlagerung der 115-cm^{-1} -Trimerschwingung (Kap. 4.2.3) und der zweiten Harmonischen der lokalen Mode von Ag_2 bei 57cm^{-1} .

5. Zusammenfassung und Ausblick

Um die experimentelle Basis zum umfangreicheren mikroskopischen Verständnis der elektronischen Eigenschaften, Struktur und optischen Anregung molekularer Metallcluster zu erweitern, sind matrixisolierte Silberaggregate (Ag_n , $n \geq 2$) mittels Absorptions-, laserinduzierter Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie untersucht worden. Bei gleichzeitigem Vorhandensein mehrerer Clustergrößen macht die Korrelation dieser Techniken die Identifikation und umfangreiche Aussagen über elektronische und vibronische Eigenschaften definierter Aggregate sowie deren Wechselwirkung mit der Umgebung möglich.

Als Matrixmaterial dienten ausgefrorene Filme der Edelgase Xenon, Krypton, Argon und Neon, die nur eine schwache van-der-Waals-Wechselwirkung mit den Silberteilchen erwarten lassen. Die Ergebnisse zeigen, daß Aggregate gleicher Größe auf mehreren unterschiedlichen Einfangplätzen der Edelgas-Wirtsmatrix eingelagert werden können, und daß sich daraus eine unterschiedlich starke Gast-Wirt-Wechselwirkung ergibt, der in bisherigen Untersuchungen zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist.

Für Silberdimere können folgende Ergebnisse aufgeführt werden:

Für Xe-Matrizen wird die Existenz von nur einem Dimer-Einbauplatz sowohl durch Absorptions- als auch durch Emissions- und Raman-Untersuchungen bestätigt. Durch erstmals durchgeführte Resonanz-Raman-Untersuchungen konnte neben einer Dimerstreckschwingung eine externe lokalisierte Mode nachgewiesen werden. Kombinationschwingungen dieser beiden Moden sowie eine Ankopplung des Xe-Phononenspektrums an die interne und die lokalisierte Mode sowie deren Kombinationen werden beobachtet. Die externe Mode ist ein Maß für die Wechselwirkung mit der Umgebung.

In Kr-Matrizen werden zwei Dimer-Einbauplätze beobachtet. Während sich die Existenz dieser zwei Dimer-Einbauplätze in absorptionsspektroskopischen Untersuchungen nur andeutungsweise zeigt, können in Emission und in Resonanz-Raman-Streuung die Banden bzw. Moden klar getrennt werden. Für den einen „trapping site“ wird in Resonanz-Raman-Streuung über die interne Dimerschwingung hinaus eine externe resonante Mode, für den anderen Einbauplatz eine lokalisierte Mode nachgewiesen.

Für Ar-Matrizen ergeben Absorptionsuntersuchungen eine thermische Instabilität von $\text{Ag}_2^{443\text{nm}}$. Der Nachweis, daß es sich bei dieser bisher strittigen Spezies um Ag_2 und nicht um Ag_3 handelt, gelang durch Korrelation mit Resonanz-Raman-Untersuchungen. Sie ergeben eine um nur 2cm^{-1} zum Gasphasenwert von Ag_2 verschobene Schwingungsmode. Eine externe Mode wird nicht beobachtet, jedoch eine schwache

Ankopplung des Ar-Phononenspektrums. Für Ag_2 auf einem anderen Einbauplatz wird dagegen eine resonante Mode nachgewiesen.

Für Ne-Matrizen ist „hot luminescence“ und eine schwingungsaufgelöste Emission mit angedeuteter Librationsfeinstruktur beobachtet worden. Aus der spektralen Verschiebung der Schwingungsprogression konnte die Schwingungsaufspaltung des angeregten Elektronenzustands bestimmt werden. Resonanz-Raman-Untersuchungen erlauben eine Korrelation einer Schwingungsmode bei $180,8\text{cm}^{-1}$ mit der Absorptionsbande bei 356nm , deren Zuordnung umstritten ist. Es werden Hinweise aufgezeigt, die für eine Zuordnung zu Ag_2 sprechen.

In Neon werden keine externen Moden, aber eine schwache Ankopplung des Phononenspektrums des Wirtsgitters in den Resonanz-Raman-Spektren beobachtet.

Für Silbertrimere können folgende Ergebnisse aufgeführt werden:

Sowohl in Xe- als auch in Kr-Matrizen sind in Absorptionsuntersuchungen drei verschiedene, photosensible und durch optische Anregung weitgehend reversibel ineinander überföhrbare Trimerspezies beobachtet worden. Aus diesem Verhalten wird auf die Existenz dreier Isomere von Ag_3 geschlossen. Erstmals sind Trimerlumineszenzbanden nachgewiesen worden, da eine Korrelation mit Absorptionsbanden möglich war. - Resonanz-Raman-Untersuchungen an diesen photosensiblen Clustern wurden durch den gleichzeitigen Einsatz eines zweiten Laserstrahls möglich (Zweistrahltechnik). Die Untersuchungen erbrachten den Nachweis einer Schwingungsmode und einer resonanten Mode von Ag_3 in Korrelation mit einer Absorptionsbande bei 442nm in Xe-Matrizen. Die Untersuchung der Kinetik der Photoisomerisation zeigt, daß die zugehörige Trimerspezies bei diesem Prozeß bevorzugt erzeugt wird.

Für höhere Silberaggregate können folgende Ergebnisse aufgeführt werden:

In Absorptionsuntersuchungen sind neue Absorptionsbanden bis in den fernen roten Spektralbereich beobachtet worden. Auch bei höheren Silberaggregaten ist Photosensibilität nachgewiesen worden. Lumineszenzmessungen zeigen, daß auch höhere Silberaggregate eine charakteristische Emission aufweisen. In einigen Fällen ist eine Korrelation mit Absorptionsbanden möglich gewesen.

Raman-Linien höherer Silbereraggregate sind ebenfalls beobachtet worden, jedoch ist eine gesicherte Zuordnung zu einer Clustergröße derzeit noch schwierig.

Eine letztgültige Zuordnung von Absorptions-, Emissions- und Ramanbanden höherer Silbermikrocluster kann aufgrund der jetzt gewonnenen Erfahrung erst mit Hilfe von Modellrechnungen unter Berücksichtigung der Matrixeffekte erwartet werden.

Für zukünftige experimentelle Untersuchungen stehen weitere Laserfarbstoffe zur Verfügung. Mit Stilben 1 kann der Einsatzbereich des Farbstofflasers bis 395nm zu kleinerer Wellenlänge erweitert werden. Untersuchungsobjekte sind $\text{Ag}_2^{385\text{nm}}/\text{Ar}$, $\text{Ag}_2^{382\text{nm}}/\text{Ne}$ sowie $\text{Ag}_3/\text{Ar,Ne}$. Um Rückschlüsse auf die Symmetrie von Trimeren ziehen zu können, ist die Identifikation weiterer Trimerschwingungsmoden in Xe- und Kr-Matrizen nötig. - Rhodamin 110 kann im grünen bis gelben Spektralbereich zwecks Resonanz-Raman-Untersuchungen an Tetrameren und höheren Aggregaten, möglicherweise unter Einsatz der Zweistrahltechnik verwendet werden. In Analogie zu Ag_2/Ne ist zu erwarten, daß die angedeutete Schwingungsfeinstruktur in der Emission eines höheren Aggregats in Kr- und Ar-Matrizen bei geeigneter Anregungswellenlänge aufgelöst werden kann.

Die für Silberaggregate vorgeschlagenen Untersuchungen gelten sinngemäß auch für Aggregate anderer Metalle.

Da insbesondere über Silberdimere in Edelgasmatrizen eine Reihe neuer Raman-Daten vorliegen, bietet sich nun die Möglichkeit, zu Matrixmaterialien mit stärkerer Wechselwirkung überzugehen und dort z. B. interne und lokalisierte oder resonante Moden in Raman-Streuung nachzuweisen. Darüberhinaus ist die Voraussetzung geschaffen worden, die Wechselwirkung mit einem zusätzlichen Liganden in (Edelgas-) Matrixisolation zu untersuchen und damit die Zuverlässigkeit von Cluster-Modellrechnungen für Oberflächenadsorbate experimentell zu überprüfen.

6. Anhang

Anhang 1

Verlauf der spektralen Empfindlichkeit des für Raman- und Lumineszenz-Untersuchungen benutzten Multipliers (RCA C31034).

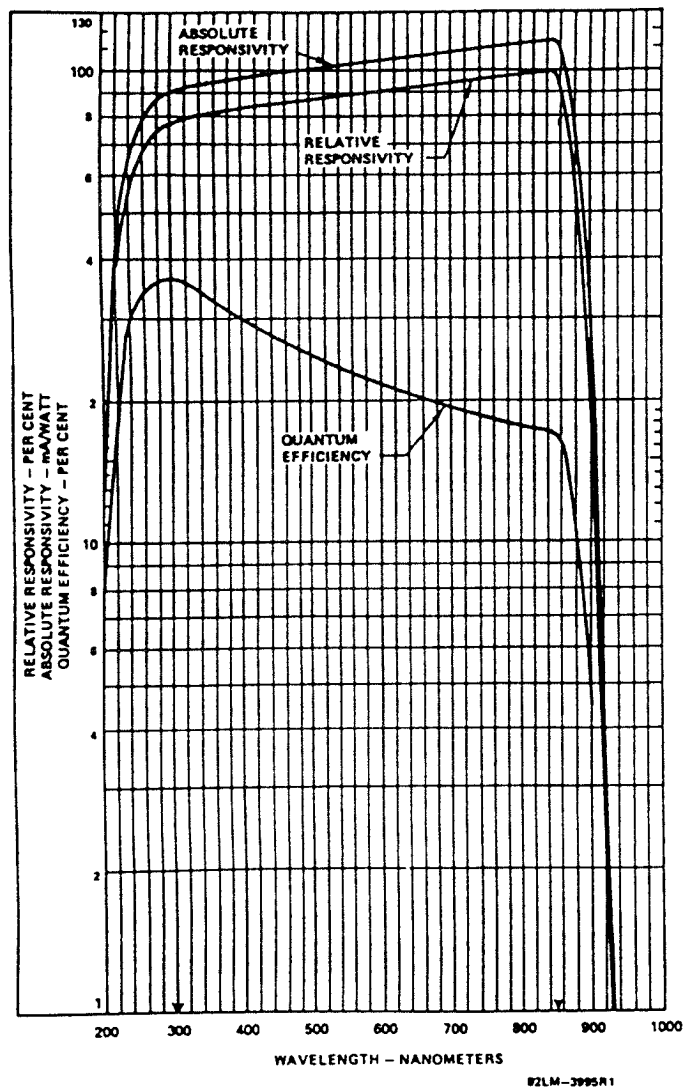


Figure 1 — Typical Photocathode Spectral Responsivity Characteristics

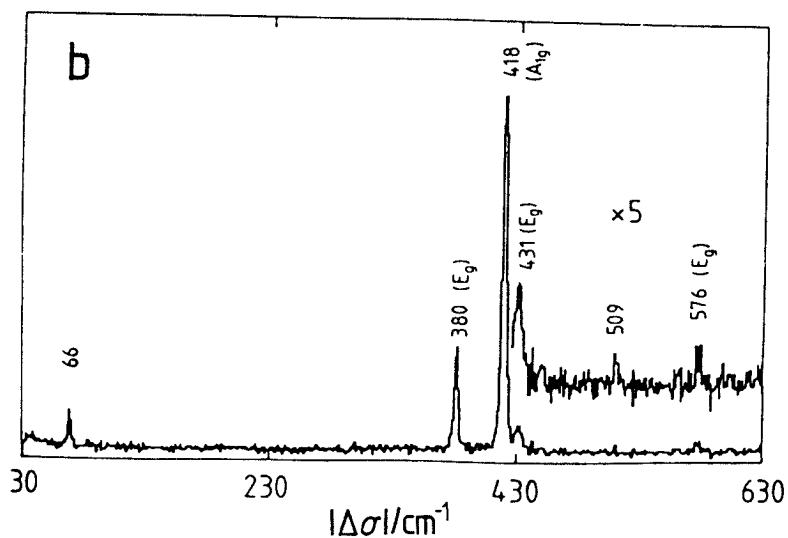
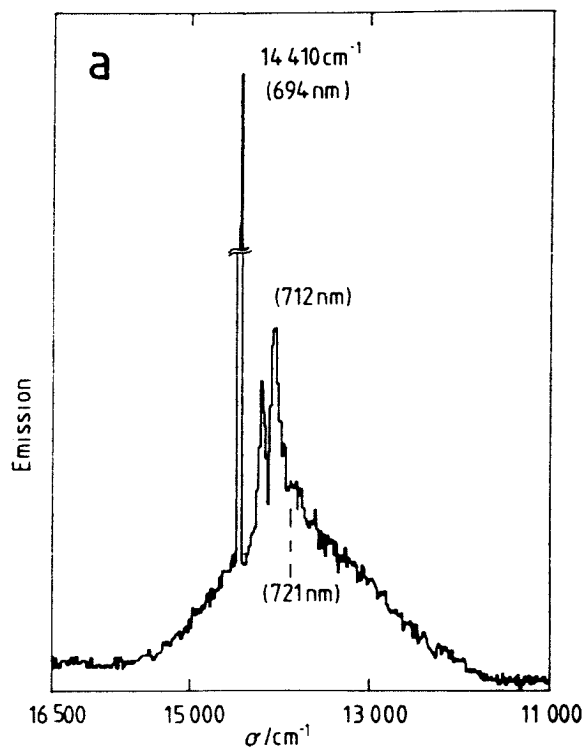
Anhang 2

a: Fluoreszenzspektrum des Saphir-Substrats bei einer Anregungswellenlänge von 530,87nm.

Die scharfe Emission bei 694nm ist die Rubin-Linie. Ihr Auftreten weist eine schwache Cr^{3+} -Verunreinigung des Saphirs nach.

b: Raman-Spektrum des Saphir-Substrats ($T=295\text{K}$) bei einer Laserwellenlänge von 413,13nm (500mW); Laserstrahl nicht aufgeweitet.

Symmetrien nach S. P. S. Porto, R. S. Krishnan, J. Chem. Phys. 47 (1967) 1009.



7. Literaturverzeichnis

- /1/ Proc. Int. Meet. Small Particles and Inorganic Clusters,
J. Phys. (Paris), 38 (1977);
Proc. 2nd Int. Meet. Small Particles and Inorganic Clusters,
Surf. Sci. 106 (1981);
Proc. 3rd Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters,
Berlin 1984, Surf. Sci. wird veröffentlicht
- /2/ J. Boudon, „Growth and Properties of Metal Clusters“,
Elsevier, Amsterdam (1980)
- /3/ E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bruckner, W. R. Pretzer,
Chem. Rev. 79 (1979) 91 und darin zitierte Literatur
- /4/ A. C. Zettlemoyer, „Nucleation“, Marcel Dekker, N. Y. (1969)
- /5/ E. Moisar, Chemie in unserer Zeit, 17 (1983) 85
- /6/ A. Otto, in: „Light Scattering in Solids IV“ (Topics in Appl.
Phys. 54), M. Cardona, G. Güntherodt (Hrg.), Springer, (1984)
- /7/ K. A. Gingerich, Faraday Symp. Chem. Soc. 14 (1980) 109
und darin zitierte Literatur
- /8/ G. Hortig, M. Müller, Z. Phys. 221 (1969) 119
- /9/ N. Winograd, D. E. Harrison, B. J. Garrison, Surf. Sci. 78 (1978) 467
- /10/ K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 821
- /11/ H. Abe, W. Schulze, B. Tesche, Chem. Phys. 47 (1980) 95
- /12/ P. J. Foster, R. E. Leckenby, E. J. Robbins, J. Phys. B2 (1969) 478
- /13/ A. Herrmann, E. Schumacher, L. Wöste, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2327
- /14/ D. R. Preuss, S. A. Pace, J. L. Gole, J. Chem. Phys. 71 (1979) 3553
- /15/ T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley,
J. Chem. Phys. 74 (1981) 6511
- /16/ M. M. Kappels, R. W. Kunz, E. Schumacher,
Chem. Phys. Lett. 91 (1982) 413
- /17/ V. E. Bondybey, J. H. English, J. Chem. Phys. 74 (1981) 6978
- /18/ S. Leutwyler, U. Even, Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 188
- /19/ H. Sontag, R. Weber, J. Mol. Spectrosc. 91 (1982) 72
- /20/ A. Herrmann, M. Hofmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste,
Chem. Phys. Lett. 62 (1979) 216
- /21/ D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, S. G. Hansen, D. E. Powers,
R. E. Smalley, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3915
- /22/ B. Meyer, „Low Temperature Spektroskopie“, Elsevier (1971);
A. J. Barnes, in: „Matrix Isolation Spectroscopy“,
NATO Adv. Study Inst. Series C, Vol. 76, D. Reidel, Dordrecht (1981)
- /23/ I. Norman, G. Porter, Nature 174 (1954) 508
- /24/ E. Whittle, D. A. Dows, C. G. Pimentel, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1943

- /25/ D. Leutloff, Dissertation TU Berlin (1977)
- /26/ G. A. Ozin, H. Huber, Inorg. Chem. 17 (1978) 155
- /27/ A. S. Barker Jr., A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys. 47 (1975) Suppl. 2
und darin zitierte Literatur
- /28/ R. C. Newman, Adv. Phys. 18, (1965) 545 und darin zitierte Literatur;
P. M. A. Sherwood, „Vibrational spectroscopy of solids“,
Cambridge (1972) und darin zitierte Literatur;
M. L. Klein (Hrg.), „Inert Gases“, (Springer Series in Chem.
Phys. 34), Springer (1984)
- /29/ M. Jacob, H. Micklitz, K. Luchner, Phys. Lett. 57A (1976) 67,
61A (1977) 265
- /30/ G. Schäfer, J. Phys. Chem. Solids 12 (1960) 233
- /31/ P. G. Dawber, R. J. Elliot, Proc. Royal Soc. (London) 273 (1963) 222,
Proc. Phys. Soc. 81 (1963) 453
- /32/ Y. Endoh, G. Shirane, J. Skalyo Jr., Phys. Rev. B11 (1975) 1681
- /33/ L. Brewer, B. A. King, J. Chem. Phys. 53 (1970) 3981
- /34/ W. Schulze, D. M. Kolb, H. Gerischer,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 71 (1975) 1763
- /35/ F. Forstmann, D. M. Kolb, W. Schulze, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2552
- /36/ S. A. Mitchell, J. Farrell, G. A. Kenney-Wallace, G. A. Ozin,
J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7702
- /37/ S. A. Mitchell, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 6776
- /38/ Ch. Steinbüchel, D. M. Gruen, Surf. Sci. 106 (1981) 160
- /39/ S. A. Mitchell, G. A. Ozin, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1425
- /40/ G. A. Ozin, H. Huber, S. A. Mitchell, Inorg. Chem. 18 (1979) 2932
- /41/ D. M. Gruen, J. K. Bates, Inorg. Chem. 16 (1977) 2450
- /42/ S. A. Mitchell, G. A. Kenney-Wallace, G. A. Ozin,
J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6030
- /43/ W. Schulze, H.-U. Becker, H. Abe, Chem Phys. 35 (1978) 177,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 138
- /44/ H.-U. Becker, Dissertation TU Berlin (1978)
- /45/ W. Schulze, H. Abe, Faraday Symp. Chem. Soc. 14 (1980) 87
- /46/ T. Welker, T. P. Martin, J. Chem. Phys. 70 (1979) 5683;
T. Welker, Dissertation Stuttgart 1978
- /47/ H. Sontag, R. Weber, Chem. Phys. 70 (1982) 23
- /48/ R. Grinter, S. Armstrong, U. A. Jayasooria, J. McCombie, D. Norris,
J. P. Springall, Faraday Symp. Chem. Soc. 14 (1980) 94
- /49/ G. A. Ozin, S. A. Mitchell, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 674
- /50/ K. Jacobi, D. Schmeisser, D. M. Kolb, Chem. Phys. Lett. 69 (1980) 113,
J. Chem. Phys. 75 (1981) 5300
- /51/ B. Breithaupt, J. E. Hulse, D. M. Kolb, H. H. Rotermund, W. Schroeder,
W. Schrittenlacher, Chem. Phys. Lett. 95 (1983) 513

- /52/ D. M. Kolb, in: „Matrix Isolation Spectroscopy“,
NATO Adv. Study Inst. Series C, Vol. 76, D. Reidel, Dordrecht (1981)
- /53/ D. Leutloff, D. M. Kolb, Phys. Chem. 83 (1979) 666
- /54/ P. S. Bechthold, U. Kettler, W. Krasser, Proc. 3rd Int. Symp. Small
Particles and Inorganic Clusters, Surf. Sci. wird veröffentlicht
- /55/ P. S. Bechthold, U. Kettler, W. Krasser,
Solid State Commun. 52 (1984) 347
- /56/ J. Ruamps, Ann. Phys. (Paris) 4 (1959) 1111;
C. M. Brown, M. L. Ginter, J. Mol. Spectrosc. 69 (1978) 25;
V. I. Srdanov, D. S. Pešić, J. Mol. Spektrosc. 90 (1981) 27
- /57/ D. M. Lindsay, 3rd Int. Symp. Small Particles and Inorganic Custers,
Berlin 9.-13. Juli 1984, Beitrag 044
- /58/ G. A. Ozin, Faraday Symp. Royal Soc. Chem. 14 (1980) 7
- /59/ G. A. Ozin, H. Huber, D. McIntosh, S. Mitchell, J. G. Norman Jr.,
L. Noodleman, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3504
- /60/ W. Schulze, H.-U. Becker, R. Minkwitz, K. Manzel,
Chem. Phys. Lett. 55 (1978) 59
- /61/ U. Kettler, P. S. Bechthold, W. Krasser, Proc. 3rd Int. Symp. Small
Particles and Inorganic Clusters, Surf. Sci. wird veröffentlicht
- /62/ U. Kettler, P. S. Bechthold, W. Krasser, wird veröffentlicht
- /63/ H. E. Hallam, „Vibrational Spectroscopy of Trapped Species“,
John Wiley, N. Y. (1973)
- /64/ H. Basch, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4657
- /65/ G. A. Ozin, S. A. Mitchell, D. F. McIntosh, S. M. Mattar,
J. García-Prieto, J. Phys. Chem. 87 (1983) 4651
- /66/ R. C. Baetzold, J. F. Hamilton, Prog. Solid St. Chem. 15 (1983) 1

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich.

Herrn Prof. Dr. M. Campagna möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine stetige Förderung danken, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. H. H. Stiller und Herrn Prof. Dr. T. Springer für die Zusammenarbeit mit ihrem Institut (Neutronenstreuung 2). Besonders erwähnen möchte ich die intensive Kooperation und die richtungsweisenden Gespräche mit Herrn Dr. W. Krasser, sowie die technische Unterstützung durch Herrn H. Ervens, wofür ich ihnen danke.

Insbesondere möchte ich Herrn Dr. P. S. Bechthold meinen Dank aussprechen für die Zielstrebigkeit, den selbstlosen Einsatz und die vielen Diskussionen im Verlauf dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Güntherodt (Universität zu Köln), Herrn Dr. A. Bringer, Herrn Dr. K. Sturm, Herrn Dr. B. N. J. Persson und Herrn Dr. Th. Woike für wertvolle Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Instituts Elektronische Eigenschaften danke ich für ihre kollegiale Unterstützung, sowie den Werkstätten für ihre zuverlässigen Arbeiten.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben und deren Ermutigung und Verständnis zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

